ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :
1028

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris XI

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès SCIENCES

par

Christian VAUGE

Sujet : "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE PLASMAS D'HELIUM CRYOGENIQUES"

Soutenue le 25 octobre 1972 devant la Commission d'Examens

MM. P. GRIVET , Président
J.L. DELCROIX Examinateur
L. GOLDSTEIN "
G. BEKEFI "
J.F. DELPECH "

T H E S E

présentée

à l'Université de Paris XI

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès SCIENCES

par

Christian VAUGE

Sujet : "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE PLASMAS D'HELIUM CRYOGENIQUES"

Soutenue le 25 octobre 1972 devant la Commission d'Examens

MM. P. GRIVET , Président
J.L. DELCROIX Examinateur
L. GOLDSTEIN "
G. BEKEFI "
J.F. DELPECH "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique Fondamentale de la Faculté d'Orsay; j'exprime ma profonde reconnaissance à son Directeur, Monsieur le Professeur P. Grivet, qui a bien voulu m'y accueillir et m'a donné les moyens matériels d'accomplir ces recherches.

Monsieur le Professeur J.L. Delcroix, Directeur du Laboratoire de Physique des Plasmas, a bien voulu s'intéresser à mon travail. Je le remercie très vivement de m'avoir apporté par ses remarques un utile concours. Les idées de Monsieur le Professeur L. Goldstein sont à l'origine d'une grande partie de mon travail. Je le remercie profondément pour la gentillesse avec laquelle il a mis sa très grande compétence à mon service, en m'apportant par ses conseils une aide précieuse.

Monsieur le Professeur G. Bekefi m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse ; je lui en exprime ici toute ma reconnaissance.

Monsieur J-F. Delpech, qui dirige le Groupe d'Electronique dans les Gaz n'a jamais cessé de m'aider et de me conseiller. Il a constamment suivi de près toutes les étapes de ce travail contribuant ainsi très largement par son aide compétente et amicale à son aboutissement. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

Le Dr. Whitten de l'Université de Stony Brook a bien voulu s'intéresser à mes recherches et leur apporter l'appui de son expérience. Qu'il trouve ici toute ma gratitude.

C'est aussi un plaisir de remercier très sincèrement tous mes camarades du Groupe d'Electronique dans les Gaz : C. Sol, J-C. Gauthier, J. Boulmer et F. Devos, dont l'efficace et amicale collaboration m'a permis de mener ce travail à bien.

J'ai grandement apprécié la compétence technique de J.P. Puissant et de M. Cros qui ont largement contribué à la réalisation d'une partie de l'appareillage. Je ne saurais oublier aussi le dévouement apporté par tout le personnel du Secrétariat à la matérialisation de cette thèse.

Enfin, je suis reconnaissant à ma femme de l'aide matérielle et morale dont elle m'a soutenu tout au long de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I - Introduction 1

Chapitre II - Processus atomiques fondamentaux dans les plasmas d'hélium cryogéniques 5

1 - Généralités sur les plasmas cryogéniques 5
2 - Mécanismes électroniques 8

A - Collisions élastiques électron-neutres 8
B - Les ions négatifs de l'hélium 8
a) L'ion atomique He^-
b) Ions moléculaires

C - Les interactions électron-ions 10
a) Les collisions élastiques
Diffusion ambipolaire
Diffusion ambipolaire avec conversion ionique
Diffusion ambipolaire avec des ions positifs et négatifs
b) La recombinaison électronique
Recombinaison dans les post-décharges d'hélium

3 - Interactions ioniques 17

A - Mobilité et diffusion ioniques 17
a) Définitions 17
b) Coefficient de diffusion ion-neutres 19
c) Corrections au coefficient de diffusion 23

B - Conversion ionique 27
a) Généralités sur les ions moléculaires et les agrégats ioniques 27
b)Agrégats moléculaires dans l'hélium 30
- Méthode de Bloom et Margenau 30
- Méthode de Magee et Funabashi 35

4 - Métastables atomiques et moléculaires dans les post-décharges d'hélium cryogéniques 40

A - Les principaux niveaux métastables de l'hélium 40
B - Mécanismes de création et de destruction 40

a) Création 41
b) Destruction 41

C - Données numériques sur les états métastables de l'hélium 42

Chapitre III - Etude théorique de l'ion triatomique He_3^+ 44

1 - L'ion triatomique He_3^+ 44
2 - Structure moléculaire de He_3^+ 44

A - Introduction 44
B - Généralités sur les méthodes S.C.F. et C.I. 45
C - Description des calculs 47
D - Résultats 50

a) Configuration de He_3^+ à l'équilibre 50
b) Constantes vibrationnelles 50
c) Energie de dissociation 53

3 - Etude de l'interaction entre He^+_3 et He 55

A - Définitions

a) Energie d'interaction 55
b) Les forces intermoléculaires 55
B - Calcul de l'énergie d'interaction du système He^+_3-He 57

a) Calcul de l'énergie totale 57
b) Calcul des coefficients du potentiel d'interaction 58

C - Potentiel effectif d'interaction 60
D - Calcul de la mobilité de He^+_3 dans He 63

a) Principe du calcul 63
b) Calcul des déphasages 64
- Définitions 64
- Méthodes de calcul des déphasages 67
c) Calcul de la mobilité 74

Chapitre IV - Etude expérimentale de post-décharges d'hélium cryogéniques

1 - Le dispositif expérimental 76

A - Problèmes généraux 76
B - Système à ultravide et purification du gaz 77
C - Cryostat
a) Description 79
b) Mesure des températures 80

D - Création du plasma 81
E - Diagnostic du plasma 82

a) Interféromètre hyperfréquence 82
b) Instrumentation électronique 83

2 - Résultats des mesures à 295°K 85
3 - Résultats expérimentaux à 77°K 87

A - Introduction 87
B - Processus régissant la densité électronique à 77°K 87

4 - Résultat des mesures à 4,2°K 97

A - Processus dominants à 4,2°K 98
B - Mesure du coefficient de recombinaison électronique effectif 99
C - Mesure du terme de source et du coefficient de diffusion ambipolaire de l'ion dominant 102

a) Mesure du terme de recyclage des métastables 104
b) Mesure de β et du coefficient de diffusion des métastables 104
c) Mesure du coefficient de diffusion ambipolaire des électrons 105

Chapitre V - Conclusion 108

Annexes - Annexe bibliographique 1 A1
Données numériques sur les post-décharges d'hélium

Annexe 2
Calcul du potentiel effectif de Keesom pour He^+_3-He A20

Annexe 3 A24
Contribution des métastables à la température électronique

Bibliographie Générale

Chapitre I

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude théorique et expérimentale d'importants processus électroniques, atomiques et moléculaires dans ces plasmas de post-décharge d'hélium, refroidis aux températures cryogéniques, jusqu'à 4,2 degrés Kelvin.

Ces plasmas constituent une extension récente de la physique des gaz ionisés. Leur intérêt a été notamment mis en évidence par le Professeur Goldstein qui a dirigé dès 1960, à l'Université d'Urbana (Illinois, USA), les tout premiers travaux dans ce domaine. Ceux-ci ont mis en évidence des phénomènes nouveaux, propres aux post-décharges d'hélium cryogéniques, qui ne laissaient pas prévoir de simples extrapolations des modèles de plasma couramment admis aux teméératures ordinaires. En particulier, ces expériences ont fait apparaître le rôle fondamental joué par un terme de source électronique, dont l'origine n'était pas clairement établie. Ce terme de source se manifestait notamment par le comportement anormal de la lumière de recombinaison lors d'une modification brusque de la température électronique. Par ailleurs, des analyses par spectrométrie de masse de populations ioniques dans des plasmas d'hélium à basse température y avaient mis en évidence une nouvelle espèce moléculaire, l'ion triatomique He^+_3, qui paraît jouer un rôle très important dans les mécanismes régissant le comportement de ces plasmas. En effet, il semble acquis maintenant que l'ion He^+_3 existe à basse température en proportion beaucoup plus importante que l'ion diatomique He^+_2, qui est lui-même dominant dans les post-décharges d'hélium, aux pressions de quelques torrs à la température ordinaire. De ce fait, les modèles de plasmas couramment admis dans ces conditions se trouvent remis en cause par le changement d'ion majoritaire, aux températures cryogéniques. Il devenait alors nécessaire de reconsidérer les principaux mécanismes (tels que la diffusion ou la recombinaison, par exemple) qui gouvernent les post-décharges dans l'hélium en tentant , par ailleurs d'améliorer l'état des connaissances dont on disposait sur He^+_3.

C'est dans ce but qu'il m'a paru utile d'entreprendre une étude détaillée de post-décharges cryogéniques d'hélium, en m'intéressant plus spécialement à la diffusion, à la recombinaison et à la création des charges dans ce type de plasmas, ainsi qu'aux propriétés de l'ion He^+_3 . A la lumière des résultats théoriques et expérimentaux qui ont été obtenus, il nous est maintenant possible de proposer un modèle de plasma qui rend compte des observations et des mesures effectuées aux températures comprises entre 300°K et 4,2°K.

Pour mener à bien cet ensemble de recherches, il m'a fallu dans un premier temps collecter les données dont on disposait sur les post-décharges d'hélium, aux températures égales ou inférieures à 300°K. J'ai donc fait la synthèse d'un ensemble de résultats

théoriques et expérimentaux relatifs à l'hélium, en particulier sur les points suivants : recombinaison électronique, ions négatifs, mobilité ionique, sections efficaces de collision élastique et inélastique des métastables atomiques. Par ce travail bibliographique, qui est résumé dans la première partie de ma thèse, j'ai voulu apporter une certaine unité parmi un ensemble de références particulièrement nombreuses et dispersées ; cette synthèse sera peut-être utile à d'autres expérimentateurs en physique des plasmas, discipline où plus qu'ailleurs les tables de données sont d'indispensables outils de travail.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à une étude théorique de He^+_3, ion dont nous avons souligné plus haut l'importance dans les plasmas cryogéniques. Jusqu'à une date relativement récente, il était couramment admis que les seuls ions présents dans les plasmas de post-décharge d'hélium étaient l'ion atomiqee He^+ et l'ion moléculaire He^+_2. Patterson, en 1968, a identifié He^+_3 dans un faisceau à très basse énergie créé dans de l'hélium refroidi entre 70°K et 120°K. L'existence de He^+_3 a depuis été confirmée par d'autres observations directes en spectrométrie de masse sur des post-décharges à 77°K. Parallèlement à ces mises en évidence expérimentales la stabilité de la structure moléculaire He^+_3 a été établie par un calcul approximatif de Poshusta et Zetik (1968). Indépendamment du fait qu'il n'existait pas d'autre référence théorique sur le sujet, il m'a paru utile de reprendre, sur des bases beaucoup plus précises et entièrement indépendantes le calcul de Poshusta et Zetik. On sait en effet que les propriétés moléculaires mises en évidence par de tels calculs sont relativement sensibles au nombre de fonctions de base utilisées. On pouvait donc s'attendre à une amélioration substantielle des résultats par l'emploi d'un formalisme moins sommaire que celui de Poshusta et Zetik. En collaboration avec le Dr. J.L. Whitten de l'Université de Stony Brook (U.S.A.), alors en stage au Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire d'Orsay, j'ai donc mis au point un programme de calcul numérique utilisant les méthodes de champ self-consistent et d'interaction de configuration sur des orbitales de base gaussiennes du type 1s, 2s et $2p_{x,y,z}$ (au lieu d'orbitales 1s seulement dans le calcul de Poshusta et Zetik) ; ce programme m'a permis de confirmer la structure d'équilibre de He^+_3 qui est linéaire, avec une distance de 2,33 bohrs entre noyaux d'hélium adjacents ; j'ai aussi calculé les trois fréquences fondamentales de vibration de cette molécule (extension symétrique, antisymétrique et flexion). Les valeurs obtenues précisent les estimations de Poshusta et Zetik et constituent la seule autre référence théorique actuellement disponible, à notre connaissance, sur l'ion triatomique He^+_3.

Dans la troisième partie de cette thèse, j'ai calculé les variations de la mobilité de He^+_3 dans l'hélium, en fonction de la température. La mobilité ionique, qui régit la diffusion ambipolaire dans les post-décharges, est une grandeur relativement bien mesurable ; elle permet dans une certaine mesure l'identification indirecte des ions, à défaut d'analyse par spectrométrie de masse. Dans le cas de He^+_3, la mobilité dans l'hélium a été mesurée par Patterson (1968) dans un faisceau ionique à 76°K et dans nos propres

expériences sur des post-décharges à 77°K. Par contre, il n'existait jusqu'à présent aucune justification théorique des résultats obtenus, faute d'une connaissance précise du potentiel d'interaction entre un ion He^+_3 et un atome d'hélium. Or, notre programme de calcul numérique utilisé plus haut nous permettait de l'obtenir, par quelques modifications simples. Nous pouvions alors aboutir à la mobilité de He^+_3 en déterminant à partir de l'énergie totale du système He^+_3-He un potentiel central d'interaction effectif, et sa section efficace de diffusion calculée par la méthode des déphasages. La mobilité s'en déduit par application des formules d'Einstein et de Chapman-Enskog. L'accord entre les valeurs ainsi calculées et les mesures de mobilité citées plus haut peut être considéré comme très satisfaisant, compte tenu de quelques hypothèses simplificatrices nécessitées par la complexité du traitement mathématique. Cette partie de ma thèse constitue, à ma connaissance, la première évaluation théorique de la mobilité de He^+_3 dans l'hélium.

Le quatrième chapitre de cette thèse est consacré au compte-rendu des investigations expérimentales que nous avons effectuées dans des post-décharges d'hélium : à 300°K tout d'abord, puis à 77°K et à 4,2°K. Je décris d'abord le dispositif expérimental qui est relativement complexe puisque l'étude des plasmas cryogéniques nécessite la mise en oeuvre simultanée des dispositifs suivants :

- un système de pompage, conforme aux normes de l'ultra-vide, permettant d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-8} torr et un taux de remontée inférieur à 10^{-12} litre.torr/seconde.

- un dispositif de purification de l'hélium étudié, nécessaire ici en raison du rôle très actif des impuretés, même à l'état de traces.

- un cryostat à hélium liquide pour refroidir le plasma depuis la température ambiante jusqu'à 4,2°K, en assurant à toute température une stabilité et une homogénéité thermiques meilleures que 0,1°C dans tout le volume refroidi utile (2,5 litres environ).

- un système de diagnostic du plasma par ondes hyperfréquences à 8,87 GHz, permettant de mesurer la densité électronique du plasma, entre 10^{12} et $10^{[illegible]}$ par interférométrie, ainsi que la température des électrons, par radiométrie.

Nous avons vérifié le bon fonctionnement de ce dispositif expérimental sur des post-décharges d'hélium à 295°K, dont les propriétés sont bien connues. Nous avons en particulier mesuré les coefficients de diffusion et de recombinaison, à différentes pressions. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs généralement admises. Nous avons ensuite étudié des post-décharges à 77,1°K. Parmi toutes les mesures qu'il nous était possible d'effectuer, grâce à l'ensemble de nos moyens de diagnostic, nous avons choisi de relever systématiquement les variations de la densité

électronique dans des post-décharges à plusieurs pressions comprises entre 0,6 et 8 torrs environ. Par une analyse numérique de ces variations, nous déduisons une limite inférieure de la fréquence de conversion de He^+_2 en He^+_3, précédemment assez mal connue et nous confirmons la valeur du coefficient de diffusion de He^+_3 obtenue par Patterson.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous étudions les principaux mécanismes qui régissent les post-décharges d'hélium à 4,2°K. Parmi ceux-ci, la recombinaison est prépondérante ; nous avons mesuré le coefficient de recombinaison électronique effectif et sa dépendance vis à vis de la température des électrons entre 10°K et 200°K. La valeur extrapolée à 77°K semblerait indiquer que la recombinaison s'effectue sur le même ion à 4,2°K et à 77°K. Ensuite, par une technique impulsionnelle en ondes hyperfréquences de moyenne puissance, nous avons mesuré la probabilité de collision entre deux métastables ainsi que le coefficient de diffusion de l'ion dominant dans ces post-décharges à 4,2°K. Il est à remarquer que ce coefficient diffère très peu de celui que notre calcul prévoit pour He^+_3 à cette température.

A l'aide de l'ensemble des résultats obtenus à 295°K, 77°K et 4,2°K nous proposons un modèle de plasma qui rend compte d'une façon raisonnablement satisfaisante des observations dans tout ce domaine de température et établit une continuité entre des mécanismes d'apparences très différentes dans des post-décharges à la température ordinaire et les post-décharges cryogéniques.

Chapitre II

PROCESSUS ATOMIQUES FONDAMENTAUX DANS LES PLASMAS D'HELIUM CRYOGENIQUES

1. GENERALITES SUR LES PLASMAS CRYOGENIQUES

Les plasmas cryogéniques sont des post-décharges créées dans des gaz rares refroidis à très basse température. Dans le présent travail, nous n'avons étudié que des plasmas d'hélium dont la température peut descendre jusqu'à quelques degrés Kelvin et qui sortent ainsi très nettement du domaine thermique attribué généralement aux post-décharges.

Les premiers travaux sur les plasmas d'hélium cryogéniques ont été entrepris dès 1962 au Gaseous Electronics Laboratory de l'Université d'Illinois, à Urbana (U.S.A.) sous la direction du Professeur Goldstein. Ces premières recherches ont mis en évidence des phénomènes nouveaux, différant assez radicalement des observations jusqu'alors effectuées sur des post-décharges à la température ordinaire. C'est ainsi, par exemple, que l'application d'une onde de chauffage hyperfréquence de quelques dizaines de milliwatts, pour un diagnostic par intermodulation d'ondes (Goldstein, Anderson et Clark 1953) perturbait de façon paradoxale le comportement de la lumière de recombinaison du plasma. On sait, en effet, que si l'on applique une telle onde de chauffage à une post-décharge à la température ordinaire, il s'ensuit un accroissement de sa température électronique T_e, et une modification correspondante de tous les taux réactionnels liés à T_e. En particulier, le coefficient de recombinaison électron-ions diminue, entrainant une baisse de la luminosité du plasma, qui retrouve ensuite son intensité primitive après cessation de l'impulsion de chauffage (Anderson et Goldstein 1955). Or, dans des post-décharges d'hélium refroidies à des températures égales ou ou inférieures à une centaine de degrés Kelvin, le retour de la lumière à son niveau primitif s'effectue après un dépassement important de ce niveau, qui constitue l"afterpulse" . Cette superluminescence ne peut s'interpréter dans le schéma simple exposé plus haut, et nécessite en particulier l'existence d'une source d'électrons dans la post-décharge.

Une autre caractéristique des plasmas cryogéniques à très basse température est leur grande sensibilité à toutes les perturbations, électromagnétiques ou autres. C'est ainsi que l'impulsion de création du plasma déclenche à 4,2°K dans certaines conditions expérimentales, des oscillations sonores, qui modulent la distribution des particules du plasma (Dayton et coll. 1963, Berlande et coll. 1964).

Enfin, les mesures de fréquence effective de collision ion-neutres, par Goldan (1964) avaient donné des résultats assez contradictoires, selon qu'ils étaient obtenus par propagation d'une onde hyperfréquence ou par la technique d'intermodulation. Ceci pouvait s'interpréter par la présence d'un terme de chauffage électronique permanent dans la post-décharge, ou bien par l'augmentation de section efficace de collision électron-neutres due à des interactions multiples. L'étude de ces phénomènes a été reprise dans le Groupe d'Electronique des Gaz par Sol (thèse 1972) qui a mesuré les sections efficaces correspondantes jusqu'à 4,2°K.

Parallèlement à ces recherches sur des post-décharges, les connaissances fondamentales sur les phénomènes atomiques dans l'hélium ionisé à basse température progressaient par le moyen des mesures de mobilité ionique de Patterson (1968), et par la spectrométrie de masse (Gerber et Gusinow 1970). On a ainsi découvert un nouvel ion de l'hélium He^+_3 qui prédomine sur l'ion diatomique He^+_2 aux températures inférieures à 120°K environ, et doit donc intervenir notamment sur la diffusion ambipolaire et la recombinaison des charges dans les post-décharges d'hélium à ces températures. Sur ces nouvelles bases, Gerardo et Gusinow (1970) ont repris l'étude de la recombinaison dans les post-décharges à 77°K, précédemment entreprise par Kaplafka (1967) dans le but d'interpréter notamment l' "afterpulse". Leur modèle de plasma fait intervenir des collisions ionisantes entre métastables d'hélium pour rendre compte de la production d'électrons au cours de la post-décharge, et fournit une interprétation raisonnablement satisfaisante des observations jusqu'à 70°K environ.

Un des buts que s'était fixé le présent travail était précisément d'effectuer une synthèse de cet ensemble de résultats et de ceux qui avaient été obtenus par le Groupe d'Electronique dans les Gaz, afin d'en déduire un modèle de plasma cohérent rendant compte des phénomènes en apparence si dissemblables observés dans l'intervalle de température 300°K-4,2°K. Pour cela, il était nécessaire d'examiner en détail les principaux mécanismes qui régissent les post-décharges d'hélium, à la température ordinaire et aux températures cryogéniques. Cette étude est résumée dans le chapitre qui suit. Nous donnons en annexe les références bibliographiques qui s'y rapportent.

Les mécanismes que nous étudions dans ces post-décharges mettent en jeu trois sortes de particules :

- les électrons
- les ions atomiques et moléculaires
- les atomes (ou molécules) excités sur des niveaux métastables.

Il est donc commode de classer les processus de plasma en fonction du type de particules qui y participent.

Parmi ceux qui mettaient en jeu des électrons nous distinguerons les collisions élastiques et inélastiques (attachement) avec les neutres, l'interaction avec les ions dans la diffusion ambipolaire, la recombinaison. L'interaction électron-électron dans les conditions extrêmes de densité et de basses températures, qui peut conférer à la post-décharge des propriétés de plasma dense, ne sera pas abordée dans ce travail. En effet, l'étude de ces phénomènes extrêmement complexes en est encore à la phase d'approche théorique, dans les groupes de recherche qui s'y intéressent. Par ailleurs, bien que nous ayons pu réunir, semble-t-il, les conditions minimales nécessaires de densité et température électronique, dans l'hélium à 4,2°K, nous n'avons observé aucun phénomène particulier qui aurait pu éventuellement caractériser cet état "dense" du plasma.

Parmi les interactions ioniques, nous avons examiné plus particulièrement la diffusion des ions dans le gaz des neutres, comme introduction au calcul de la mobilité de He^+_3 dans l'hélium (cf. chapitre III). Nous avons aussi estimé la taille des ions positifs qui peuvent exister dans l'hélium aux températures cryogéniques. Enfin, nous rappelons les principales propriétés des métastables atomiques et moléculaires de l'hélium, qui participent à la création d'électrons dans les post-décharges cryogéniques. Les données numériques correspondant aux principaux processus sont résumées dans l'annexe bibliographique.

---

2. MECANISMES ELECTRONIQUES

A. Collisions élastiques électron-neutres

On sait, d'après la théorie des plasmas classiques (Delcroix, 1959) que l'interaction des électrons avec les atomes neutres se traduit notamment par une fréquence effective des échanges de quantité de mouvement ν_{eo}. Les études théoriques et expérimentales de ν_{eo} dans les post-décharges d'hélium à la température ordinaire sont extrêmement nombreuses (cf. par exemple, Brown 1959). Il en ressort que la fréquence effective ν_{eo} est une fonction sensiblement linéaire de la densité des neutres n et de la racine carrée de l'énergie électronique E, ce qui se traduit par l'équation :

$$\nu_{eo} \sim n \sigma E^{1/2} = n \sigma v$$

où v est la vitesse des électrons et σ une section efficace de transfert de quantité de mouvement, pratiquement constante pour l'hélium, et égale à $5,3\ 10^{-16}$ cm^2 pour des énergies électroniques comprises entre $3\ 10^{-3}$ et $7\ 10^{-2}$ eV (Pack et coll.1961 et 1962, Phelps et coll. 1951, Gould et Brown 1954, Anderson et Goldstein 1956). La mesure de σ aux énergies encore plus basses dans des post-décharges d'hélium à 4,2°K a été faite par Goldan (1964), et plus récemment par Sol (1972), du Groupe d'Electronique dans les Gaz. Les résultats obtenus dans ces dernières expériences ne semblent pas confirmer l'augmentation de σ aux faibles énergies qu'avait constatée Goldan. Une étude détaillée des collisions élastiques électron-neutres dans les plasmas cryogéniques ayant été faite par Sol dans sa thèse d'Etat (1972), nous renvoyons à cet ouvrage pour une bibliographie plus complète.

Les collisions inélastiques par excitation directe d'un neutre par un électron sont pratiquement négligeables dans les post-décharges refroidies à basse température, en raison de la très faible énergie des électrons. Il faut cependant examiner un autre type de collisions inélastiques, l'attachement électronique dans lequel un électron se fixe sur un atome ou une molécule neutre pour donner un ion négatif.

B. Les ions négatifs d'hélium

Les gaz rares, et en particulier l'hélium, ont leurs couches électroniques saturées, dans l'état fondamental 1^1S. Il leur est donc impossible, à partir de cet état, de fixer un nouvel électron pour donner un ion négatif (Massey 1938). Toutefois, cette règle d'exclusion est moins stricte pour certains états excités He^*, qui peuvent conduire à la formation de He^-. Cet ion négatif, recherché sans succès par Tüxen dès 1936, a été observé pour la première fois par Hiby (1939) à l'aide d'un spectromètre de masse. Depuis, ont été mises au point des techniques d'échange de charge, à partir de He^+

(Dukel'skii 1956, Windham 1958) qui permettent de le produire en quantité appréciable dans des faisceaux ioniques de quelques keV.

Plus récemment, Gerber et Gusinow (1971) pensent avoir observé un ion négatif, non identifié, dans une post-décharge d'hélium à 76°K. En raison de ces faits expérimentaux, on doit enviaager l'hypothèse d'existence d'ions négatifs dans les plasmas d'hélium cryogéniques.

L'ion atomique He^-

L'affinité électronique de l'hélium a été étudiée dès 1936 par Ta-You-Wu, puis par Massey (1938). Ces premiers travaux montrent que les états excités les plus simples de He^- (c'est-à-dire $(1s^2 2s)^2S$; $(1s2s2p)^2P$, $(1s2s^2)^2S$ et $(2s2p^2)^4P$) sont auto-ionisables et redonnent spontanément un atome d'hélium neutre et un électron libre. Ce n'est qu'en 1955, qu'Holøien et Midtal ont montré par le calcul que l'état $(1s2s2p)^4P_{5/2}$ était métastable, et possèdait une durée de vie suffisamment longue pour être observable en tant que He^-. Bien que le résultat numérique final de ce calcul ait été reconnu comme erroné par des vérifications ultérieures (Holøien et Geltman 1967), ses principales conclusions restaient valables et Pietenpol aboutit de façon indépendante au résultat que les états $(1s2s2p)^4P_J$ sont métastables, la composante $J = 5/2$ étant la plus stable, avec une durée de vie de l'ordre de 1 ms. Cette stabilité relative de l'état J=5/2 s'explique par le fait que son autoionisation (vers un métastable 2^3S et un électron) est due à une perturbation faible, de type spin-spin (Estberg et coll. 1970). Les états $J = 1/2$ et $J = 3/2$ sont stables eux aussi mais ont une durée de vie beaucoup plus courte (Feldman et Novick 1967, Blau et coll. 1970).

Bien que le mode de désionisation soit parfaitement connu, il est difficile d'obtenir par le calcul une valeur précise de l'énergie d'attachement (ou de la durée de vie de He^-), puisqu'elle est la différence (faible) de deux énergies élevées, E_{He^-} et $E(2^3S)$, toutes deux voisines de 20 eV. On comprend alors que le résultat dépende beaucoup de la forme et du nombre de termes des fonctions d'ondes employées . Les calculs les plus récents utilisent une trentaine de coefficients variationnels (Holøien et coll. 1967, Estberg 1970). Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 1 de l'annexe bibliographique.

Les mesures de la durée de vie de He^- ($^4J_{5/2}$) et de son énergie d'attachement ont été effectuées dès que cet ion a pu être produit en quantités suffisantes. La technique employée, dite du double échange de charge, est due à Donnally et Thoeming (1967). Une source primaire crée des ions He^+ de 3 keV environ. Le faisceau traverse alors de la vapeur de potassium où il subit, en cascade, deux types de collisions. La première est un échange de charge produisant le métastable triplet $(1s2s)^3S$. Un deuxième échange de charge sur les atomes de potassium donne $He^-(^4P_{5/2})$, sous des courants de 100 nA. Les ions ainsi produits sont émis axialement dans un tube de grande longueur (1 à 10 m) vidé à 10^{-7} torr pour minimiser les collisions

avec les neutres. On mesure alors le flux ionique en différents points le long du tube, d'où une estimation de la durée de vie τ_A; (Blau et coll. 1970, par exemple). L'énergie d'attachement E_A a été mesurée par photodissociation sous l'action d'un faisceau laser (Brehm et coll. 1967). Les principaux résultats expérimentaux obtenus pour la durée de vie et l'énergie de dissociation sont donnés dans l'annexe bibliographique.

Ions moléculaires

Ces données théoriques et expérimentales confirment la stabilité d'un ion négatif de l'hélium He^- $(1s2s2p)^4P_{5/2}$. Toutefois, rien ne permet d'affirmer que ce soit le seul. On pourrait par exemple envisager l'existence d'ions moléculaires tels que He^-_2. On ne dispose pour le moment d'aucune référence sur le sujet. Il est donc difficile d'identifier l'ion que Gerber et Gerardo croient avoir observé dans une post-décharge d'hélium cryogénique à 76°K. Nous avons recherché dans nos propres mesures les éventuelles manifestations de cet ion négatif, en analysant les décroissances de densité électronique à basse température (cf. paragraphe suivant et ch. IV). Toutefois, cette méthode est très indirecte et ne peut apporter de conclusion définitive.

Aussi serait-il très intéressant, dans les travaux futurs de rechercher systématiquement par spectrométrie de masse ces ions négatifs dans les post-décharges d'hélium aux très basses températures.

Nous allons maintenant étudier les interactions qui intéressent les électrons et les ions, en distinguant comme précédemment les collisions élastiques, qui conservent l'énergie interne de l'ion (diffusion ambipolaire, etc.) et les collisions inélastiques, telles que la recombinaison, mécanisme très important dans les plasmas d'hélium cryogéniques.

C. Les interactions électron-ions

Les collisions élastiques

Celles-ci sont régies par la loi de Coulomb ; cela entraîne, comme on le sait, quelques difficultés dans le traitement théorique de ces interactions. Toutefois, moyennant certaines hypothèses de coupure du potentiel de Coulomb (Spitzer, 1956) on peut définir dans les plasmas où la densité de charge n'est pas trop élevée, une fréquence effective de collision électron-neutres ν_{ei} :

$$\nu_{ei} = 4\pi \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e} \right)^2 \frac{\mathrm{Log}\,\Lambda\, n}{v_e^3} \qquad \text{Schkorovsky (19-1)}$$

où Log Λ est le logarithme coulombien (Spitzer 1956) :

$$\text{Log}\,\Lambda = \text{Log}\left[3\pi^2\left(\frac{\varepsilon_o k T_e}{e^2}\right)\right]^{3/2} n^{-1/2}$$

où T_e, n_e, m_e, v_e sont la température, la densité, la masse et la vitesse thermique des électrons.

Le logarithme coulombien étant une fonction lentement variable, on admet généralement - ce que confirment les mesures - que ν_{ei} est une fonction linéaire de la densité de charge n dans le plasma.

Contrairement aux résultats obtenus pour ν_{eo}, on a ici une dispersion assez large des mesures (Dougal et Goldstein 1958, Chen 1964, Gauthier et Sol 1971).

Le sujet des collisions électron-ion dans les post-décharges d'hélium à la température ordinaire et aux températures cryogéniques a été traité en détail par Sol dans sa thèse (1972) ; nous renvoyons donc ici encore à ce travail pour une étude plus détaillée.

Diffusion ambipolaire

Aux densités de charge suffisamment élevées ($n > 10^6$ cm^{-3} environ), le mouvement des électrons se couple à celui des ions. Le comportement de charge d'espace s'observe dans la diffusion ambipolaire, qui avec la recombinaison gouverne la disparition des charges dans les post-décharges. Sans en reprendre la théorie dans le cas classique d'un seul ion, nous examinerons comment celle-ci se modifie lorsqu'il y a conversion d'un ion en un autre, par exemple pour la formation de He^+_3 à partir de He^+_2, et aussi lorsque la population ionique comporte une espèce négative, comme pourrait le suggérer une observation de Gerardo et Gusinow (1971) par spectrométrie de masse, sur une post-décharge d'hélium à 77°K.

Diffusion ambipolaire avec conversion ionique

La théorie classique de la diffusion ambipolaire (Schottkey) suppose un libre parcours moyen des électrons faibles devant les dimensions du plasma, une recombinaison et un attachement des électrons négligeables, en volume, et une disparition des charges sur la paroi limitant le plasma. Ces conditions sont résumées dans les post-décharges cryogéniques aux faibles pressions (quelques dixièmes de torr) et aux températures supérieures à 50°K environ, mais à la différence du modèle classique, il peut y exister simultanément plusieurs espèces ioniques, dans des proportions comparables, par exemple He^+_2 et He^+_3 (cf. ch. IV). Le calcul des coefficients de diffusion ambipolaire (Oskam 1958) donne alors, pour les électrons et les ions 1 et 2 respectivement :

$$D_a = \frac{n_1[\mu D_1 + \mu_1 D] + n_2[\mu D_2 + \mu_2 D]}{\mu n + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2}$$

$$Da_{1,2} = \frac{n[\mu D_{1,2} + \mu_{1,2} D] + n_{2,1}[\mu_{2,1} D_{1,2} \quad \mu_{1,2} D_{2,1}]}{\mu n + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2}$$

avec $n = n_1 + n_2$ densités de charges

Compte tenu de la grande différence entre la mobilité électronique μ et les mobilités ioniques μ_1 ou μ_2, on a :

$$D_a \simeq \frac{n_1}{n} D_{a1} + \frac{n_2}{n} D_{a2}$$

$$D_{a1,2} \simeq D_{1,2} \left(1 + \frac{T}{T_o}\right)$$

où T et T_o sont les températures électronique et ionique respectivement. Dans cette hypothèse, les deux types d'ions diffusent de façon indépendante et ne sont couplés qu'avec les électrons. L'évolution temporelle de la densité électronique s'obtient alors aussi simplement que dans le cas d'un ion unique.

. Diffusion ambipolaire avec des ions positifs et négatifs

Contrairement au cas précédent, nous supposons ici qu'en plus des ions positifs, en densité totale n^+, existent une ou plusieurs espèces d'ions négatifs, de concentration totale n^-. Le calcul est semblable au précédent et donne après simplification, compte tenu des valeurs relatives des mobilités électronique et ionique

$$D_a \simeq \frac{n_+ D_+}{n}\left(1 + \frac{T}{T_o}\right) - \frac{n_- D_-}{n}\left(1 - \frac{T}{T_o}\right)$$

$$D_{a-} \simeq \frac{2n_+}{n} \frac{D_+ D_-}{D} + D_-\left(1 - \frac{T}{T_o}\right)$$

$$D_{a+} \simeq D_+\left(1 + \frac{T}{T_o}\right)$$

avec $n = n_+ - n_-$ (densité électronique)

Ces formules montrent la possibilité d'un coefficient de diffusion ambipolaire D_{a-} négatif, pour des températures électroniques T suffisamment élevées. Cela signifie que les ions négatifs inversent leur vitesse de diffusion et se dirigent vers le centre du tube, où leur concentration augmente. Dans le cas d'un plasma isotherme, où $T = T_o$ cet effet ne peut se produire puisque le facteur $(1-T/T_o)$ s'annule. Il reste alors :

$$D_a \simeq \frac{2n_+ D_+}{n} = 2\left(1 + \frac{n_-}{n}\right) D_+$$

$$D_a \simeq \frac{2n_+}{n} \frac{D_+ D_-}{D}$$

$$D_{a+} \simeq 2 D_+$$

La première de ces formules montre que la présence d'ions négatifs accèlère la disparition des charges (d'un facteur n_-/n). Toutefois

comme ces ions se forment au cours du temps dans la post-décharge, avec une vitesse qui dépend de l'affinité électronique du gaz, on peut observer un régime mixte correspondant, dans un premier temps à une diffusion ambipolaire sur un ion positif majoritaire, puis après une transition plus ou moins rapide à une diffusion gouvernée par les ions négatifs, si leur nombre est suffisant. Une étude détaillée de ce régime mixte a été faite par Kregel (1970) pour expliquer ees mesures de Lineberger et Puckett (1969) dans NO_2. L'évolution de la densité des charges est décrite alors par deux constantes de temps selon que le signe de l'ion majoritaire.Gerber et Gusinow (1970) ont tenté d'interpréter leurs mesures par spectrométrie de masse dans une post-décharge d'hélium à 77°K avec ce modèle mixte, qui impliquerait la formation au cours du temps d'un ion négatif de l'hélium, tel que He^- ; leur hypothèse nous paraît difficilement justifiable, en raison de la densité ionique négative qu'elle implique ($\simeq$ densité positive, soit 10^7 cm-3 au minimum), dans l'hélium dont l'affinité électronique est extrêmement faible. Nous proposons au chapitre IV une autre interprétation de ces mesures à 77°K par collisions ionisantes entre métastables.

Nous allons maintenant rappeler les principales caractéristiques de la recombinaison dans les post-décharges d'hélium, qui est un mécanisme de disparition des charges très efficace à basse température.

La recombinaison électronique

On sait que la recombinaison est un processus de disparition des charges d'un plasma, dans lequel un ion, de charge Ne capture N électrons pour redonner une particule neutre (stable ou non). L'équilibre énergétique est assuré selon les cas par l'intermédiaire de particules matérielles (électron ou atome) ou par l'émission d'un rayonnement électromagnétique. Même dans le cas le plus simple d'un ion hydrogène (ou hydrogénoïde, comme He^+), la recombinaison apparaît comme un enchainement complexe de ces diverses réactions. Le mode le plus simple est la recombinaison radiative dans lequel l'énergie en excès est éliminée par un photon de fréquence ν , après fixation de l'électron sur l'ion :

$$A^+ + e \longrightarrow A(p) + h\nu$$

où A(p) est l'atome neutre dans l'état excité d'ordre p. Le complément d'énergie peut être transféré sur un autre électron, ou un atome neutre, sans émission de rayonnement ; les réactions correspondantes sont alors :

$$A^+ + e + e \longrightarrow A(p) + e \qquad \text{et}$$

$$A^+ + e + A(p) \longrightarrow A(q) + A(\ell)$$

Dans ces conditions, la recombinaison est purement collisionnelle : diélectronique dans le premier cas et stabilisée par un neutre dans le second.

Un autre mode de recombinaison, particulièrement important, est la recombinaison dissociative qui s'applique à certains ions moléculaires du type AB^+ (ou A^+_n) notamment les ions diatomiques. La neutralisation par un électron donne un complexe neutre instable qui se décompose rapidement, selon le schéma réactionnel :

$$A\,B^+ + e \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow A(p) + B(q)$$

Ce mode de recombinaison a été proposé pour les ions moléculaires des gaz rares autres que l'hélium ; pour ce dernier, il n'explique pas entièrement les observations, comme nous le verrons plus loin.

Comme nous l'avons dit plus haut, dans des conditions déterminées de densité et énergie moyenne électronique, ou de pression du gaz, ces différents modes de recombinaison coexistent plus ou moins, ainsi que leurs réactions inverses ; le traitement théorique du modèle de plasma gouverné par la recombinaison est donc extrêmement complexe et nécessite de nombreuses hypothèses. Cela explique que dans le cas des post-décharges d'hélium qui nous intéresse ici, les coefficients de recombinaison connus résultent de mesures plutôt que de calculs. Ce sont donc ces principaux résultats expérimentaux que nous allons rappeler maintenant pour situer nos propres mesures du coefficient de recombinaison dans les plasmas d'hélium cryogénique à 4,2°K.

Recombinaison dans les post-décharges d'hélium

Depuis les travaux de Biondi et Brown (1949), un grand nombre de mesures du coefficient de recombinaison électronique ont été faites dans les post-décharges d'hélium. Une bibliographie détaillée des mesures antérieures à 1963 est donnée, par exemple, dans un article d'Oskam et Mittelstadt (1963). Les principaux résultats sont rapportés dans l'annexe bibliographique. Ceux-ci font apparaître une grande dispersion des valeurs mesurées pour le coefficient de recombinaison global α_r qui est très faible (quelques 10^{-9} $cm^3\ s^{-1}$ à 300°K). Par comparaison avec les autres gaz rares, l'hélium est celui où la recombinaison est la plus faible, toutes choses égales par ailleurs. La dispersion entre les valeurs obtenues ne peut pas s'interpréter entièrement par des imperfections expérimentales, (telles que des impuretés dans le gaz utilisé, ou un terme de diffusion sous-estimé); elle fait au contraire ressortir la grande influence des conditions particulières de densité et température électroniques, ainsi que de densité des neutres sur la valeur du coefficient de recombinaison.

Aux pressions égales ou inférieures à un torr environ, l'ion atomique He^+ est dominant dans une post-décharge d'hélium à 300°K (cf. annexe bibliographique) , Les résultats pour α_r peuvent alors s'interpréter par une recombinaison diélectronique du type

$$He^+ + e + e \longrightarrow He^* + e$$

qui est raisonnablement bien vérifiée tant que la densité électronique n'est pas trop faible, ou la température électronique trop élevée.

Quand la pression du gaz est plus élevée (supérieure à 5 torrs environ), l'ion moléculaire He^+_2 devient dominant et les processus de recombinaison deviennent alors plus complexes. Le mécanisme proposé par Bates (1950)

$$He^+_2 + e \longrightarrow He^* + He^* \quad \text{(recombinaison dissociative)}$$

s'il s'applique bien aux autres gaz rares, ne semble pas être dominant dans l'hélium, (tant pour des raison théoriques (Mulliken 1964), qu'expérimentales). Parmi ces dernières, la dépendance observée vis à vis des densités électronique et atomique (Dolgov et Savelev (1970)) suggère plutôt une réaction ternaire stabilisée par un électron ou un neutre.

La recombinaison diélectronique, selon la réaction

$$He^+_2 + e + e \longrightarrow He^* + e$$

proposée initialement par Ferguson et coll. (1965), décrit bien la réalité (Born 1968) aux fortes densités et températures électroniques ($n_e > 10^{13}$ cm^{-3}, $T_e \gg 300°K$), en accord avec les estimations théoriques sur des ions hydrogénoïdes, de Bates, Kingston et McWhirter (1962). Par contre, aux températures électroniques plus faibles, elle n'est pas entièrement satisfaisante (Connor et Biondi 1965). Bates et Khare (1965) puis Collins (1965) attribuent le désaccord à l'existence, dans ces conditions expérimentales, d'un autre mécanisme de recombinaison, où un atome neutre est la particule stabilisatrice :

$$He^+_2 + e + He \longrightarrow He^*_2 + He$$

L'ensemble de ces réactions conduit à un coefficient de recombinaison global α_r qui varierait, en première approximation comme :

$$\alpha_r = \alpha_o + k_e n_e + k_{He} n_{He}$$

Dans cette hypothèse, Berlande et coll. (1969) ont tenté d'interpréter leurs mesures du coefficient de recombinaison dans une post-décharge d'hélium à la température ambiante, pour des pressions comprises entre 10 et 100 torrs et des densités électroniques de 10^9 à 10^{11} cm^{-3}. Bien qu'ils rendent compte, avec ce modèle, de l'influence des principaux paramètres n_e et n_{He}, il subsiste un désaccord notable dans les valeurs absolues. Une interprétation de la recombinaison dans une post-décharge d'hélium, a été proposée récemment par Gusinow et coll. (1970), sur des hypothèses radicalement différentes. Selon ces expérimentateurs, la recombinaison sur l'ion triatomique He^+_3, qui bien que minoritaire par rapport à He^+_2 aurait un coefficient de recombinaison beaucoup plus élevé. En admettant que He^+_3 se forme à partir de He^+_2 par la réaction :

$$He^+_2 + 2\,He \longrightarrow He^+_3 + He$$

dans une proportion qui est alors une fonction linéaire de la pression p, on rend compte alors de la dépendance de α_r vis à vis de p, attribuée jusqu'alors à la stabilisation par un neutre dans une réaction à 3 corps sur He^+_2. Toutefois, Johnson et Gérardo (1971), ne reprennent pas entièrement cette hypothèse ; ils mettent en évidence par contre l'importance des collisions métastable-métastable dans les mesures de coefficient de recombinaison. Ces collisions constituent un terme de source électronique et diminuent notablement le coefficient de recombinaison effectivement observé. Lorsque ces collisions ionisantes sont prises en compte on obtient un coefficient nettement plus élevé (an. bibl.).Ses variations en fonction de la pression suggèrent alors un mécanisme de recombinaison dissociative (Johnson et Gerardo 1972) sans que l'on puisse toutefois y séparer la contribution d'un processus à deux corps de celle à 3 corps radiative-collisionnelle. La prise en compte d'un terme de source électronique permet ainsi d'expliquer la recombinaison dans l'hélium au moyen de processus communs à tous les gaz rares.

L'influence de la température électronique sur le coefficient de recombinaison de l'hélium a été étudiée par plusieurs expérimentateurs, à la suite de Chen, Leiby et Goldstein (1961). La technique généralement utilisée consiste à soumettre le plasma au champ d'une onde hyperfréquence de moyenne puissance (quelques centaines de milliwatt). On élève ainsi la température électronique de plusieurs centaines de degrés Kelvin, sans affecter de façon appréciable les températures des neutres et des ions. Chen et coll. ont ainsi déterminé une dépendance en $T^{-1,5}$ pour α_r et $300°K < T < 1500°K$, des densités électroniques de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} et des pressions comprises entre 12 et 30 torrs environ. Ce résultat s'accorde mal avec la théorie classique de la recombinaison dissociative qui prévoit une dépendance en $T_e^{-0,5}$ (Bardsley et Biondi 1970). Ceci a conduit Bardsley (1968) à recherché un autre mode de recombinaison La réaction en deux temps qu'il propose

$$AB^+ + e \longrightarrow (AB')_{exc.vib.} \longrightarrow AB''_{(inst)} \longrightarrow A + B$$

donne un α_r en $T_e^{-1,5}$, mais implique un transfert de l'énergie de l'électron incident à un mouvement vibrationnel de la molécule AB', d'où une énergie électronique minimale, qui n'est pas forcément atteinte aux très basses températures.

A l'examen de ces résultats, il apparaît donc que la recombinaison est un mécanisme très complexe, particulièrement dans le cas de l'hélium, où la nature exacte des réactions reste encore à établir. Pour cette raison, il est difficile de proposer un processus qui rende compte des résultats que nous avons obtenus pour la recombinaison à 4,2°K (cf. chapitre IV).

Nous allons examiner maintenant le rôle des ions dans les post-décharges d'hélium.

---

3. INTERACTIONS IONIQUES

Comme dans la partie précédente, nous distinguerons deux types d'interactions ioniques :

- les interactions élastiques, qui n'affectent ni la nature de l'ion, ni l'énergie interne du système. Parmi celles-ci, la diffusion ion-neutres joue un rôle particulièrement important.

- les interactions inélastiques, telles que l'excitation ou la conversion ionique. Ce dernier mécanisme est très actif dans les plasmas cryogéniques et donne lieu à la création d'ions "lourds", tels que He_3^+ .

En raison de l'importance des processus ioniques dans les plasmas d'hélium cryogéniques, nous allons leur consacrer une étude détaillée.

A. Mobilité et diffusion ioniques

Dans les post-décharges que nous étudions, les interactions ioniques les plus intéressantes se produisent avec les neutres ; la mesure de la mobilité, par l'intermédiaire du coefficient de diffusion ambipolaire, est relativement aisée et apporte des informations sur les interactions élastiques ion-neutres. Nous rappelons ici les résultats concernant la diffusion des ions dans un gaz, qui nous seront utiles dans le troisième chapitre, pour effectuer le calcul de la mobilité de He_3^+ dans l'hélium.

a) définitions

Un ion de charge q se déplaçant dans un gaz sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ est soumis à deux forces de sens opposé : une force d'entraînement, d'origine électrique, $q\vec{E}$, et une force de résistance résultant des collisions avec les atomes neutres du gaz. Sous l'action de ces deux forces antagonistes, l'ion acquiert une vitesse moyenne d'entraînement constante $\vec{v}$. La mobilité μ est par définition :

$$\mu = \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|}$$

C'est une grandeur scalaire ou tensorielle selon les directions relatives de $\vec{v}$ et $\vec{E}$. En particulier, lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique ni de vitesse dirigée des atomes neutres, c'est un scalaire. Cette hypothèse est vérifiée dans tout ce qui suit.

D'un autre point de vue, décrivant mieux la réalité, considérons un groupe d'ions identiques au précédent, placés dans un gaz d'atomes neutres. En l'absence de tout champ de force extérieur, les ions vont diffuser dans le gaz sous l'action de l'agitation

thermique et du gradient de concentration ionique. Si l'on applique au système un champ électrique, uniforme et d'amplitude très faible, le mouvement ionique est quelque peu modifié. Entre deux collisions avec les neutres les ions vont être accélérés dans la direction du champ électrique, et acquérir de l'énergie cinétique. Dans une collision avec un neutre, une fraction de cette énergie est transférée et la direction du mouvement de l'ion est modifiée de façon aléatoire. Le mouvement ionique résultant consiste alors en une dérive dans la direction du champ, à laquelle se superpose le mouvement aléatoire d'agitation thermique. Si l'énergie d'origine électrique des ions est beaucoup plus faible que leur énergie thermique, la vitesse de dérive est proportionnelle à l'amplitude du champ et l'on peut appliquer la notion de mobilité définie précédemment (Delcroix 1963, Von Engel 1965). Puisque ce sont les mêmes collisions ion-neutres qui s'opposent au mouvement dirigé, d'origine électrique, ou au mouvement aléatoire d'origine thermique, on conçoit que les notions de mobilité et de coefficient de diffusion ne soient pas indépendantes. Avec les hypothèses définies précédemment, elles sont reliées par la formule d'Einstein (1906) :

$$\mu = \frac{qD}{kT} \qquad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion, ka la constante de Boltzmann et T la température absolue. Si l'on calcule séparément μ et D à l'aide d'une théorie statistique rigoureuse, (Wannier 1953, Kihara 1953) on constate que la formule (1) n'est qu'une première approximation et que le rapport μ/D, dépend quelque peu de l'amplitude du champ électrique, de la loi d'interaction ion-neutre,etc . La correction principale résulte de E. Quand ce champ électrique n'est pas totalement négligeable devant le champ de diffusion, la mobilité en dépend selon la loi :

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \alpha \left(\frac{E}{n}\right)^2 + \beta \left(\frac{E}{n}\right)^4 + \ldots\right)^p$$

où μ_0 est la mobilité en champ nul, n la densité des neutres et p un exposant négatif (-1/2, -1/8) selon les cas (Wannier (a) (b) (c) 1953, Kihara 1953, Patterson 1970). Ces corrections ne sont importantes que dans les expériences de mobilité par tube à dérive, lorsque la tension accélératrice des ions est importante. Dans les mesures de mobilité par diffusion ambipolaire que nous avons effectuées, ces corrections sont négligeables car le champ électrique radial - dû au gradient de concentration de charges - est très faible.

Indépendamment des corrections à apporter dans certains cas à la formule d'Einstein, il faut remarquer que la mobilité μ et le terme eD/kT - bien que numériquement égaux - ne sont pas en toute rigueur, strictement équivalents. En effet, la notion de mobilité conserve son sens même lorsqu'il n'y a plus, à la limite, qu'un seul ion dans le gaz alors que le coefficient de diffusion est une notion statistique impliquant, par définition, la présence d'un nombre

d'ions suffisant. Cette condition étant toujours vérifiée en pratique, les difficultés du passage à la limite des densités ioniques nulles sont sans incidence réelle.

b) Coefficient de diffusion ion-neutres

Le calcul de la mobilité se ramène donc alors à celui du coefficient de diffusion des ions dans le gaz des neutres ; c'est un problème bien connu de thermodynamique statistique. La détermination des coefficients de transport principaux d'un gaz neutre (transport de masse, de quantité de mouvement, d'énergie cinétique) s'effectue à partir de l'équation de Boltzmann du système ions-neutres, selon différents formalismes (Enskog 1917, Chapman 1917, Grad, Kihara 1953) dont le plus simple est celui de Chapman-Enskog. Nous allons donc en rappeler les grandes lignes qui conduisent à la formule fondamentale pour le coefficient de diffusion. Nous envisagerons ensuite les diverses modifications à apporter à cette formule de base pour l'adapter au cas réel de He_3^+, qui nous intéresse principalement.

Considérons donc un ensemble d'ions diffusant dans un gaz de particules neutres. Dans l'hypothèse la plus simple, que nous envisagerons d'abord, toutes les particules sont sphériques, sans degré de liberté interne et les densités de particules sont suffisamment faibles pour que les interactions soient uniquement binaires. Si $\vec{X}_i$ désigne la force extérieure à laquelle est soumise la ième espèce (ici i=2), la fonction de distribution f_i des vitesses de chaque espèce est solution d'une équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}}\right) + \frac{1}{m_i}\left(\vec{X}_i \frac{\partial f_i}{\partial \vec{v}_i}\right) = \sum_j \iiint (f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, b\, db\, d\varepsilon\, d\vec{v}_j \qquad (1)$$

Dans le terme du second membre (intégrale de collision), g_{ij} est la vitesse relative des particules, b le paramètre d'impact et $d\varepsilon$ l'élément d'angle compté autour de la direction de g_{ij}. Les signes prime désignent les fonctions de distribution après collision. Nous supposons que le nombre et l'énergie interne des particules sont conservés dans cette collision.

On déduit l'équation de transport d'une quantité quelconque Ψ_i en multipliant les deux membres de (1) par Ψ_i et en intégrant sur l'espace des vitesses $\vec{v}_i$. Soit, après quelques transformations simples :

$$\frac{\partial (n_i \overline{\Psi_i})}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot n_i \overline{\Psi_i \vec{v}_i}\right) - n_i \left\{\frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \cdot \frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial \vec{r}}\right) + \left(\frac{\vec{X}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial \vec{v}_i}\right)\right\} = \sum_j \int_{d\vec{v}_i} \int_{d\vec{v}_j} \Psi_i (f_i' f_j' - f_i f_j) g_{ij}\, b\, db\, d\varepsilon \qquad (2)$$

Les quantités surlignées sont des moyennes au sens de la fonction de distribution f_i.

Cette équation n'est généralement pas utilisable en pratique pour déterminer l'évolution d'une propriété quelconque ψ_i. Il existe cependant trois grandeurs : la masse m_i, la quantité de mouvement $m_i\vec{v}_i$ et l'énergie cinétique $(1/2)m_i v_i^2$, qui se conservent dans le système et pour lesquelles le second membre de (2) est nul. Pour le transport de la masse m_i, associé au phénomène de diffusion, l'équation (2) s'écrit simplement :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot n_i \overline{\vec{v}_i}\right) = 0$$

On reconnaît l'équation de continuité du gaz i. La vitesse $\vec{v}_i$ se décompose en $\vec{v}_o$ (vitesse d'entraînement) et $\vec{V}_i$ (vitesse de diffusion). Pour connaître $\vec{V}_i$ il est nécessaire de calculer la fonction de distribution f_i de l'état hors d'équilibre, puisque :

$$\overline{\vec{V}_i} = \frac{1}{n_i} \int \vec{V}_i f_i \, d\vec{V}_i$$

où n_i est la densité de particules i.

Cette fonction de distribution est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}}\right) + \frac{1}{m_i}\left(\vec{X}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{v}_i}\right) = \sum_j J(f_i, f_j)$$

Le second membre est, comme dit plus haut, (cf. éq. 1) l'intégrale de collision. Il faut maintenant déterminer cette fonction de sitribution f_i, qui caractérise l'état hors d'équilibre.

Dans la méthode d'Enskog, on développe f_i en série au moyen d'un paramètre de séparation ξ mesurant l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique local :

$$f_i = f_i^{(0)} + \xi f_i^{(1)} + \xi^2 f_i^{(2)} + \ldots$$

En égalant les termes de même puissance en ξ, on aboutit au système couplé suivant, équivalent à l'équation de Boltzmann initiale :

$$0 = \sum_j J\left(f_i^{(0)}, f_j^{(0)}\right)$$

$$\frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \cdot \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial \vec{r}}\right) + \frac{1}{m_i}\left(\vec{X}_i \cdot \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial \vec{v}_i}\right) = \sum_j \left[J\left(f_i^{(0)} f_j^{(1)}\right) + J\left(f_i^{(1)}, f_j^{(0)}\right)\right]$$

Ce système est résoluble de proche en proche, chaque équation servant à calculer la suivante. En particulier, la correction du premier ordre $f_i^{(1)}$ s'obtient à partir de $f_i^{(o)}$, qui vérifie une équation de Boltzmann sans second membre. Soit :

$$f_i^{(0)} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(\vec{v_i}-\vec{v_o})^2}{2kT}\right)$$

où n_i , $\vec{v_o}$ et T sont des fonctions de r et t, obtenues en normalisant la fonction de distribution d'ordre 0 :

$$\int f_i^{(0)} d\vec{v_i} = n_i \qquad (3)$$

$$\sum_i m_i \int \vec{v_i} f_i^{(0)} d\vec{v_i} = \rho \vec{v_o} \qquad (4)$$

$$\frac{1}{2}\sum_i m_i \int (\vec{v_i}-\vec{v_o})^2 f_i^{(0)} d\vec{v_i} = \frac{3}{2} nkT \qquad (5)$$

où ρ et n sont la masse volumique et la concentration moyennes.

Les fonctions $f_i^{(r)}$ où r = 1, 2, 3 ... doivent être normées à 0 dans des intégrales identiques à (3) (4) (5).

Cet ensemble de conditions les détermine entièrement.

Pour obtenir la correction du premier ordre $f_i^{(1)}$ on pose :

$$f_i^{(1)}(\vec{r}, \vec{v_i}, t) = f_i^{(0)}(\vec{r}, \vec{v_i}, t)\, \varphi_i(\vec{r}, \vec{v_i}, t)$$

En imposant à φ_i les conditions de normalisation et l'équation de Boltzmann on obtient :

$$\varphi_i = -\left(\vec{A_i} \cdot \frac{\partial \log T}{\partial \vec{r}}\right) - \left(\vec{\vec{B_i}} : \frac{\partial \vec{v_o}}{\partial \vec{r}}\right) + n \sum_j \left(\vec{C_i^{(j)}} \cdot \vec{d_j}\right)$$

où $$\vec{d_j} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(\frac{n_j}{n}\right) + \left(\frac{n_j}{n} - \frac{n_j m_j}{\rho}\right)\frac{\partial \log(nkT)}{\partial \vec{r}} - \left(\frac{n_j m_j}{nkT}\right)\left[\frac{\rho}{m_j}\vec{X_j} - \sum_k n_k \vec{X_k}\right]$$

Les quantités A_i , B_i et $C_i^{(j)}$ vérifient 3 équations intégrales assez compliquées données, par exemple, par Hirschfelder et coll. (1954). Comme une résolution exacte n'est pas possible, deux méthodes d'approximation différentes ont été proposées. La première, due à Chapman et Cowling (1952), consiste à développer les composantes scalaires de A_i , B_i et $C_i^{(j)}$ sur la base complète de polynômes de

Sonine $S_n^{(m)}(x)$ qui sont définis par :

$$S_n^{(m)}(x) = \sum_j \frac{(-1)^j (m+n)!}{(n+j)!(m-j)!\,j!}\, x^j$$

Ces polynômes vérifient la relation d'orthogonalité :

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} S_n^{(m)}(x)\, S_n^{(m')}(x)\, dx = \frac{(n+m)!}{m!}\, \delta_{mm'}$$

Ils sont identiques aux polynômes de Laguerre associés, au facteur de normalisation près. La deuxième méthode, due à Curtiss et Hirschfelder (1949), utilise un critère variationnel pour résoudre les équations intégrales, les fonctions d'essai étant des combinaisons linéaires finies de polynômes de Sonine. Les deux méthodes se rejoignent à ce niveau, car en pratique, il est nécessaire de réduire à une dimension finie le développement illimité de Chapman et Cowling pour avoir les coefficients de transport en termes finis.

Selon le nombre n de polynômes de Sonine retenus dans le développement, on obtient le coefficient de diffusion à l'approximation du $n^{ième}$ ordre soit :

$$D_{12}(n) = \frac{\rho}{3 n m_2} \sqrt{\frac{m_1}{2kT}} \sum_{m=0}^{n-1} c_{1,m}^{(2,1)}(n) \int v_i^2\, S_{3/2}^{(m)}(W_i^2)\, f_i^{(0)}\, d\vec{v}_i$$

où les $c_{1,m}^{(2,1)}$ sont les coefficients optimisés du développement en polynômes de Sonine et

$$\vec{W}_i = \sqrt{\frac{m_i}{2kT}}\, \vec{v}_i$$

Compte tenu de la relation d'orthogonalité :

$$\int f_i^{(0)}\, S_{3/2}^{(m)}(W_i^2)\, v_i^2\, dv_i = \frac{3 n_i kT}{m_i}\, \delta_{mo}$$

il reste simplement :

$$D_{12}(n) = \frac{\rho n_1}{2 n m_1} \sqrt{\frac{2kT}{m_2}}\, c_{1,0}^{2,1}(n) \qquad (6)$$

On a ainsi une expression du coefficient de diffusion en fonction du polynôme de Sonine d'ordre zéro seulement, quel que soit le nombre n de termes retenus dans le développement ; ce nombre n'agit que sur le coefficient $c_{1,0}^{2,1}$ de $S_{3/2}^{(o)}$.

Au lieu des coefficients $c_{1,0}^{(h,k)}$ on utilise fréquemment les intégrales $\Omega_{ij}^{(ls)}$ (Chapman et Cowling) (1952)

$$\Omega_{ij}^{ls} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma_{ij}^2} \gamma_{ij}^{2s+3} (1-\cos^l\chi) b\, db\, d\gamma_{ij}$$

dans lesquelles μ_{ij} est la masse réduite du système (i,j) $\vec{\gamma}_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2kT}}\, \vec{g}_{ij}$ est la vitesse initiale réduite et χ est l'angle de déviation pour le paramètre d'impact b.

On a alors :

$$c_{io}^{(h,k)} = (\delta_{jh} - \delta_{jk}) \frac{3(m_i+m_j)}{16\rho n_i} \sqrt{\frac{2kT}{m_i}} \frac{1}{\Omega_{ij}^{11}}$$

où les δ_{ij} sont les symboles de Kronecker.

Le coefficient de diffusion s'en déduit par (6) :

$$D_{12}(1) = \frac{3(m_1+m_2)}{16 n m_1 m_2} \frac{kT}{\Omega_{12}^{11}}$$

Cette expression constitue l'approximation du premier ordre. Rappelons qu'elle s'applique, en toute rigueur, à des particules sphériques et des températures suffisamment élevées pour que le formalisme de la thermodynamique statistique classique soit applicable. Nous allons examiner maintenant les principales corrections à apporter à l'expression de $D_{(12)}$ (1) dans le cas particulier de la diffusion d'un ion ellipsoïdal tel que He^+_3 qui est étudié en détail dans la troisième partie de ce travail.

c) Corrections au coefficient de diffusion

Nous calculons tout d'abord l'erreur commise en assimilant le coefficient de diffusion réel D_{12} à sa première approximation $D_{12}(1)$. Pour cela, nous allons évaluer l'approximation du deuxième ordre $D_{12}(2)$ obtenue par l'emploi de deux termes dans le développement en polynômes de Sonine. On obtient :

$$D_{12}(2) = (1+\varepsilon)\, D_{12}(1)$$

Le facteur correctif $(1+\varepsilon)$ s'exprime en fonction des intégrales de collision $\Omega_{(2,1)}$ définies par :

$$\Omega_{(l,s)} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3}\, Q_l(\nu)\, d\gamma$$

où μ est la masse réduite du système ion-neutre, et où γ est relié à la vitesse relative v et à la température T par :

$$2kT\gamma^2 = \mu v^2$$

Le terme $Q^{(\ell)}(v)$ est une section efficace de collision élastique qui s'écrit, dans le formalisme de la mécanique classique :

$$Q_\ell(v) = 2\pi \int_0^\infty (1-\cos^\ell \chi)\, b(v)\, db$$

expression dans laquelle b(v) est le paramètre d'impact et χ l'angle de déviation correspondant. Dans le domaine de températures où le système ion-neutre est régi par la mécanique quantique (T inférieur à quelques dizaines de degrés Kelvin), la quantification du paramètre d'impact et de l'angle de déviation, les font remplacer par le vecteur d'onde k et le déphasage η (ordre ℓ) selon les transformations :

$$b = \frac{\sqrt{\ell(\ell+1)}}{k} \qquad \chi = \eta_{\ell+2}(k) - \eta_\ell(k)$$

Les sections efficaces $Q^{(1)}(v)$ et $Q^{(2)}(v)$, qui interviennent dans D_{12}, s'écrivent alors :

$$Q^{(1)}(k) = 2\left(\frac{2\pi}{k^2}\right) \sum_{\ell=0,1..}^{\infty} (\ell+1)\, \sin^2(\eta_{\ell+1} - \eta_\ell)$$

$$Q^{(2)}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0,1..}^{\infty} \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{(\ell+3/2)} \sin^2(\eta_{\ell+1} - \eta_\ell)$$

cependant que les intégrales $\Omega_{\ell s}$ doivent être calculées en y faisant :

$$\gamma^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu kT} k^2$$

Selon Chapman et Cowling, le terme correctif ε s'écrit, dans le cas quantique ou le cas classique :

$$\varepsilon = 5(C-1)^2 / \left[5 - 4B + 6(M_1/M_2)^2 + 8A(M_1/M_2)\right]$$

où M_1 et M_2 sont la masse de l'ion et du neutre respectivement et où :

$$A = \Omega_{(2,2)} / 5\Omega_{(1,1)}$$

$$B = \left[5\Omega_{(1,2)} - \Omega_{(1,3)}\right] / 5\Omega_{(1,1)}$$

$$C = 2\Omega_{(1,2)} / 5\Omega_{(1,1)}$$

Pour effectuer le calcul des intégrales $\Omega^{(l,s)}$, il est nécessaire de fixer une forme analytique pour le potentiel d'interaction ion-neutre $\varphi(r)$. Dans le cas de He^+_3-He, étudié en détail dans la quatrième partie de cette thèse, nous avons employé un potentiel du type (4-exp), à savoir :

$$\varphi(r) = a e^{-\beta r} - c r^{-4}$$

où r est la distance des centres. Il n'existe pas, à notre connaissance de calcul des intégrales $\Omega^{(l,s)}$ pour une telle forme de potentiel. Par contre, il en existe pour le potentiel (12-6) Lennard-Jones (Chapman et Cowling 1952), ou pour un potentiel (12-6-4) (Mason et Schamp 1958). Comme il nous serait utile de connaître l'ordre de grandeur de la correction ε dans le cas de la diffusion de He^+_3 dans He, nous allons employér les tables de $\Omega^{(l,s)}$ données par Mason et Schamp pour le potentiel :

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon_o}{2}\left[(1+\gamma)\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 4\gamma\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6} - 3(1-\gamma)\left(\frac{r_m}{r}\right)^{4}\right]$$

expression dans laquelle ε_o et r_m désignent respectivement l'énergie et la position du minimum d'interaction. Nous ajustons le paramètre variationnel γ pour avoir la meilleure approximation possible du potentiel (4-exp). Avec les valeurs $\varepsilon_o = 1{,}46.10^{-4}$ hartree et $r_m = 7{,}42$ bohr (cf. chapitre IV), relatives à He^+_3-He, on obtient $\gamma \sim 0$. Les valeurs données par Mason et Schamp permettent alors de dresser le tableau 1, résumé dans la figure 2. (Cf. page suivante).

Les résultats obtenus montrent que la correction ε est faible devant l'unité (égale à quelques 10^{-4} environ). Nous pouvons donc la négliger ; dans ce qui suit nous utiliserons donc l'approximation du premier ordre $D_{12}(1)$ pour le coefficient de diffusion de He^+_3 dans l'hélium.

Il reste à envisager l'influence de la non-sphéricité de l'ion, ainsi que l'influence des phénomènes quantiques aux très basses températures.

Les phénomènes de transport pour des particules non sphériques ont été étudiés dès les débuts de la mécanique statistique (Bryan 1894, Ichida 1917) en raison de leur grand intérêt pratique. Toutefois, il en a résulté assez peu d'applications, principalement à cause de la complication des formules finales. Un modèle a été plus particulièrement étudié : celui des particules rigides quasi-sphériques (Pidduck 1922, Chapman-Cowling 1939). Dans ce cas, la solution $f(r, v, w, t)$ - où w est la vitesse angulaire des particules - s'obtient par des calculs comparables aux précédents. Les résultats s'expriment en fonction d'un rayon de giration normalisé :

$$\alpha = \frac{4I}{m\sigma^2}$$

où I, m et σ sont le moment d'inertie, la masse et le diamètre de la particule quasi-sphérique. En particulier :

$$D_{12}(1) = \left[\frac{3}{8n\sigma^2}\sqrt{\frac{kT(m_1+m_2)}{2\pi\, m_1 m_2}}\right]\left(\frac{m_1\alpha_1 + m_2\alpha_2 + (m_1+m_2)\alpha_1\alpha_2}{m_1\alpha_1 + m_2\alpha_2 + 2(m_1+m_2)\alpha_1\alpha_2}\right)$$

On voit sur cette formule que si l'une des deux particules a un moment d'inertie négligeable (ici : He) le coefficient de diffusion est identique à celui des particules sphériques, dans l'approximation d'ordre 1.

Pour cette raison, et même si la réalité diffère quelque peu du modèle théorique, il semble que l'on ne commette pas une erreur trop importante en utilisant la formule :

$$D_{12} = \frac{3(m_1+m_2)}{16n\, m_1 m_2}\;\frac{kT}{\Omega_{12}^{1.1}}$$

pour le coefficient de diffusion d'un ion "ellipsoïdal" dans un gaz de particules sphériques.

De même, la présence de degrés de liberté interne (niveaux rotationnels, en particulier) pour les particules ne modifie pas le coefficient de diffusion ou de viscosité. Par contre, le flux de chaleur où la conductivité thermique y sont sensibles puisque l'énergie cinétique $1/2\ m_i\ V^2_i$ doit être remplacée par $1/2\ m_i\ V^2_i + u_i^{(int)}$ dans les équations correspondantes, $u_i^{(int)}$ est l'énergie interne totale des particules (rotation, vibration, excitation, etc) (Eucken 1913 - Wang Chang et Uhlenbeck 1951).

Il reste enfin à envisager les effets quantiques qui apparaissent lorsque la diffusion des ions s'effectue dans un gaz à basse température. Ils constituent essentiellement en une diffraction mutuelle aux températures modérément basses ($T \sim 20°K$) et à des phénomènes liés au type de symétrie des particules (bosons ou fermions) aux températures inférieures au degré Kelvin, environ. Cette dernière valeur de température étant complètement en dehors du cadre de notre étude des plasmas cryogéniques, nous ne tiendrons pas compte des effets liés à la symétrie. Par contre, les phénomènes de diffraction doivent être pris en compte. En effet, ils apparaissent dès que la longueur d'onde de de Broglie :

$$\lambda_B = \frac{h\,(m_1+m_2)}{m_1 m_2\, v}$$

devient de l'ordre des dimensions des particules (soit, ici $T \simeq 20°K$) et se manifestent essentiellement par une diffraction mutuelle des particules en collision, qui toutefois obéissent encore à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les coefficients de transport conservent

T^*	$\Omega^{*(1,1)}$	$\Omega^{*(2,2)}$	$\Omega^{*(1,2)}$	$\Omega^{*(1,3)}$
0,1	5,2338	5,0429	4,2757	3,6885
0,2	3,5272	3,5770	2,8091	2,3294
0,4	2,2156	2,4096	1,6844	1,3676
0,6	1,6528	1,8274	1,2596	1,0495
0,8	1,3542	1,4985	1,0537	0,9033
1,0	1,1743	1,2957	0,9357	0,8204
1,2	1,0559	1,1616	0,8602	0,7675
1,4	0,9727	1,0680	0,8080	0,7308
1,6	0,9114	0,9997	0,7697	0,7033
1,8	0,8645	0,9479	0,7403	0,6816
2,0	0,8275	0,9072	0,7168	0,6638
2,5	0,7615	0,8354	0,6739	0,6303
3,0	0,7176	0,7886	0,6444	0,6069
3,5	0,6861	0,7556	0,6226	0,5891
4,0	0,6621	0,7307	0,6054	0,5746
5,0	0,6273	0,6948	0,5794	0,5517
6,0	0,6026	0,6692	0,5599	0,5341
7,0	0,5837	0,6497	0,5444	0,5201

Tableau 1 : Intégrales de collision
du potentiel 12-6-4, $\gamma = 0$

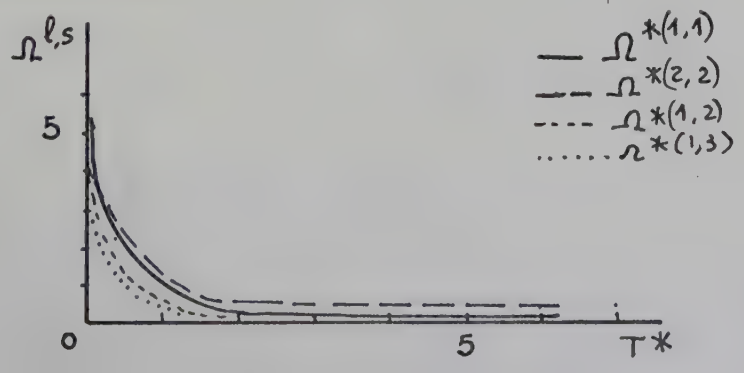
La température réduite $T^* = kT/\varepsilon_o$ vaut, dans nos unités $T^* = 2.17 \times 10^{-2} T$

Les intégrales sont normées par rapport aux intégrales correspondantes pour des sphères rigides:

$$\Omega^{*(l,s)} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{\Omega^{(l,s)}_{\text{rig. sph.}}} = \frac{\Omega^{(l,s)} \sqrt{2\pi\mu/kT}}{\frac{1}{2}(s+1)! \left[1 - \frac{1}{2}\,\frac{1+(-1)^l}{1+l}\right] \pi\sigma^2}$$

où μ est la masse réduite du système et σ le rayon de la sphère.

Figure 2



la même formulation que dans le cas classique, en redéfinissant toutefois les intégrales $\Omega^{(l,s)}$ à partir du vecteur d'onde $\vec{k}$ et des déphasages, comme on l'a vu plus haut.

C'est ce formalisme qui sera utilisé dans la quatrième partie de ce travail pour calculer le coefficient de diffusion de He_3^+ dans He.

Nous avons ainsi examiné les principales interactions élastiques, mettant en jeu des ions et des neutres. Il reste à étudier les collisions inélastiques qui se manifestent notamment par l'attachement d'un ou plusieurs atomes neutres sur un ion pour donner des ions lourds du type He_n^+ , ou des agrégats ioniques.

B. Conversion ionique

a) Généralités sur les ions moléculaires et les agrégats ioniques

Dans un gaz ionisé, à la température ordinaire l'ion atomique, dont la structure est la plus simple, n'est pas forcément l'ion dominant. Dans les gaz rares, par exemple, on sait qu'à des pressions de quelques torrs ce sont les ions moléculaires diatomiques qui forment l'essentiel de la population ionique,à la température ordinaire. Dans l'hélium, la découverte récente de He^+_3 (Patterson 1968), puis l'observation de He^+_4 (de Vries et Oskam 1969) , permettent de supposer qu'aux températures très basses des plasmas cryogéniques, la formation d'ions de masse encore plus élevée He^+_n ($n > 4$) doit être possible. Ces ions lourds, véritables agrégats moléculaires, se forment principalement par attraction électrostatique autour d'une charge positive.

En effet, un ion, par sa charge, polarise les molécules neutres situées dans son voisinage. Il apparaît alors dans le système ion-molécule une énergie d'interaction en $1/r^4$, caractéristique de l'attraction charge-dipôle induit. Si l'agitation thermique n'est pas trop forte, il peut se former dans le gaz des agrégats de molécules neutres autour d'un ion. Ce phénomène prend une importance encore plus grande si les molécules possèdent déjà un moment dipolaire permanent, comme c'est le cas pour la vapeur d'eau où la formation d'agrégats constitue la solvation ionique.

L'étude de la formation d'ions lourds sur ce modèle simple a été faite par Langevin (1903), puis par Loeb (1939) à partir d'un critère qualitatif de stabilité de ces édifices moléculaires obtenu en considérant que d'une part, ceux-ci se construisent continûment par fixation d'un nombre croissant de molécules et que d'autre part les collisions thermiques avec les particules du gaz tendent à les détruire. De la compétition des deux mécanismes nait un équilibre (à une température donnée). Cela se traduit par la relation suivante, dite critère de Langevin :

$$3/2\ kT \ll - V(d)$$

où V(d) est l'énergie potentielle électrostatique d'attraction entre l'ion et les molécules de l'agrégat, supposées toutes situées à la distance d de son centre. Ce critère, s'il rend bien compte de la dépendance du phénomène vis à vis des principales grandeurs, est cependant trop simpliste. En effet, il ne tient pas compte dans le potentiel V des autres sources d'attractions, d'origine quantique par exemple (affinité chimique) ou bien de l'exclusion "stérique" qui interdit certaines configurations moléculaires. Etant donné la quasi-impossibilité de connaître toutes ces quantités, dès que l'agrégat dépasse la taille de quelques atomes le critère de Langevin est utilisé, faute de mieux, sous des formes plus ou moins élaborées.

C'est ainsi que Bloom et Margenau (1952) ont calculé la taille moyenne d'agrégats ioniques dans divers gaz, pour différentes conditions de température et de pression, au moyen de deux types de potentiel d'interaction ion-neutre. Le premier présente une barrière de potentiel à une distance d, l'autre un terme répulsif en r^{12} comparable à celui du potentiel de Lennard-Jones. Dans les deux cas, la partie attractive de V est en r^{-4}. Les résultats obtenus par Bloom et Margenau montrent, à ce propos, la grande influence de la forme du potentiel répulsif sur la taille moyenne des agrégats. En effet, toutes choses égales par ailleurs, il existe un rapport de l'ordre de 100 dans la quantité d'agrégats formés, suivant que l'on utilise l'un ou l'autre potentiel.

Une telle théorie, purement classique, n'est qu'une forme d'approche de l'étude théorique de l'agrégation ion-neutres. Il en existe une autre, due à Eyring et coll[illegible], qui utilise la thermodynamique des réactions chimiques.

En effet, la formation des ions moléculaires, et des agrégats ioniques peut se décrire par une réaction du type :

$$A + B^+ \rightarrow AB^+ \qquad (1)$$

où B^+ est un ion et A un certain nombre de molécules neutres. Dans certaines conditions de température et de pression, la réaction (1) coexiste avec son inverse, qui est une dissociation de AB^+

$$AB^+ \longrightarrow A + B^+$$

C'est ainsi par exemple, que He_3^+ et He_2^+ sont en équilibre réversible entre 120°K et 76°K environ, dans un faisceau ionique d'hélium, à faible pression (Patterson 1968).

L'efficacité de ces réactions réversibles se mesure par la constante de dissociation K(T), définie par :

$$K(T) = \frac{Z_{AB^+}}{Z_A \cdot Z_{B^+}} \exp\left(-V_0/kT\right)$$

où les Z sont les fonctions de partition et V_o l'énergie de dissociation.

La formation d'ions moléculaires diatomiques à partir d'ions atomiques selon une telle réaction réversible a été étudiée notamment par Mahan (1965).

Le formalisme des réactions d'équilibre peut être utilisé pour prévoir l'apparition d'ions moléculaires très lourds (agrégats) dans un gaz ionisé (Magee et Funabashi 1959). En effet, nous avons vu qu'il y avait compétition entre l'attraction électrostatique ion-neutres et la destruction par collisions thermiques. Dans ce modèle simple, l'énergie de dissociation V_o de l'agrégat est l'énergie potentielle d'un atome neutre, situé à la distance d du centre de l'ion moléculaire, soit :

$$V_o = \frac{\alpha e^2}{(4\pi\varepsilon_o)^2}\,\frac{1}{d^4}$$

où α est la polarisabilité des atomes neutres. On peut alors calculer la constante de dissociation K(T), en supposant pour simplifier, que d est le même pour toutes les molécules A (agrégat sphérique à une seule couche). La fonction de partition de l'agrégat s'écrit, d'après la thermodynamique :

$$Z_{AB^+} = Z_{rotA}\cdot Z_{vibB^+} Z_{rotB^+} Z_{vibA}\;\frac{8\pi^2 I_{AB^+} kT}{h^2}\;\frac{1}{2}\left(\mathrm{sh}\,\frac{h\nu_{AB^+}}{2kT}\right)^{-1}\frac{(2\pi m_{AB^+} kT)^{3/2}}{h^2}$$

En reportant dans K(T) et en exprimant les constantes numériques on obtient en unités pratiques :

$$K(T) = 6{,}3\;10^{-24}\left(\frac{m_A + m_{B^+}}{m_A m_{B^+}}\right)^{1/2}\frac{d^2\exp(277\alpha/d^4)}{\mathrm{sh}\,(h\nu_{AB^+}/2kT)}\;\mathrm{cm}^{-3}$$

où $a = (\alpha + \mu^2/3\,kT)\;10^{-24}\;\mathrm{cm}^3$; α est la polarisabilité de la molécule et μ son moment dipolaire permanent (μ est nul dans l'hélium).

- $h\nu_{AB}$ est la fréquence de vibration fondamentale de l'agrégat AB^+
- $M_{A,B}$ sont les masses moléculaires de A et B.

L'application de cette formule se heurte, en pratique, à la difficulté de connaître exactement la fréquence fondamentale de vibration V_{AB^+} de l'agrégat. Un ordre de grandeur raisonnable étant 100 cm^{-1}, nous comparerons plus loin les résultats obtenus par cette méthode à ceux de la théorie de Bloom et Margenau pour l'hélium.

Une généralisation de ce traitement thermodynamique a été faite par Magee et Funabashi (1959). Les deux cas limites (petits ou très gros agrégats) sont étudiés plus spécialement.

En résumé, il apparaît que la formation d'ions moléculaires lourds dans les plasmas aux basses températures peut être étudiée par deux méthodes complémentaires : celle de Bloom et Margenau qui donne la taille moyenne des agrégats pouvant e former autour d'une charge positive à une température et une pression déterminées, et la méthode de Magee et Funabashi qui donne la répartition statistique des tailles de ces ions autour de leur valeur moyenne. Nous allons appliquer ces deux méthodes au cas des plasmas d'hélium à basse température.

b) Agrégats moléculaires dans l'hélium

Bien que jusqu'à présent, on n'ait pas observé directement pour l'hélium d'agrégats ion-molécules de taille supérieure à celle de He^+_4 on peut raisonnablement en présumer l'existence dans les plasmas cryogéniques. L'aptitude de l'hélium à former des agrégats a été démontrée expérimentalement dès 1940 par Munson et Hoselitz lors de mesure de mobilité d'ions de lithium Li^+ dans l'hélium. Par contre, il n'existe pas de référence pour l'observation directe par spectrométrie de masse d'ions "lourds" d'hélium à des températures inférieures à 77°K (Gerber et Gusinow 1971). Afin de tenter l'identification indirecte de l'ion (ou des ions) que nous avons observé au voisinage de 4,2°K, nous allons calculer la taille moyenne et la distribution statistique autour de cette valeur probable pour des agrégats ioniques d'hélium en utilisant d'abord l'approche classique, exposée par Bloom et Margenau, puis la théorie thermodynamique de Magee et Funabashi.

- Méthode de Boom et Margenau :

Cette méthode utilise essentiellement le critère de Langevin. Elle consiste à dénombrer les molécules neutres qui, en raison de leur énergie thermique insuffisante restent piégées dans le "fossé" de potentiel qui entoure l'ion. Dans cette optique, l'agrégat ionique doit plutôt être considéré comme un groupement"occasionnel" de molécules (en nombre moyen N_B) dont le mouvement est lié à celui de l'ion, plutôt que comme une structure rigide. D'ailleurs la méthode - purement électrostatique - ne peut évidemment pas rendre compte de la formation des liaisons stables entre ions et atomes, qui relève d'un calcul quantique comparable à celui que nous avons effectué pour He^+_3 (cf. ch. III). Malgré ses imperfections, la méthode de Bloom et Margenau donne une idée quantitative sur la taille moyenne des charges positives qui peuvent exister dans un gaz, à une pression et une température déterminées.

Le nombre N_B de molécules qui, en moyenne, sont retenues par un ion varie linéairement avec la densité de neutres et dépend fortement de la température, ainsi que de la profondeur du puits de potentiel d'interaction ion-neutre. La forme exacte de ce potentiel est elle même fonction de la nature de l'ion (He^+, He^+_2, He^+_3 etc.); il s'ensuit que tous ces ions n'ont pas la même efficacité pour la formation d'agrégats.

En règle générale plus un ion (du type He_n^+) est lourd (c'est-à-dire plus n est grand) moins il se prête à l'agrégation d'atomes. Nous le vérifierons plus loin avec des valeurs numériques précises, mais ceci est prévisible, a priori, en considérant qu'un ion lourd a des dimensions relativement grandes ; de ce fait, un atome neutre de son voisinage ne peut pas approcher très près de son centre de charge et n'est donc que faiblement lié par l'attraction électrostatique. Il s'ensuit qu'à une température et une pression déterminées, il existe une limite supérieure à la taille de l'agrégat qui peut se former autour d'un ion.

Avant d'étudier le cas particulier de l'hélium, nous allons rappeler le principe du calcul de Bloom et Margenau.

Soit V(r) l'énergie potentielle d'une molécule située à la distance r du centre de l'ion. On admettra, dans un premier temps, que l'expression de V(r) ne dépend pas de la taille de l'ion. La distribution des vitesses étant supposée maxwellienne, le nombre total de molécules neutres situées dans l'élément de volume sphérique délimité par des rayons r et r+dr centrés sur l'ion est égal à :

$$d^2N = A r^2 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}\right) \exp\left[-V(r)/kT\right]$$

où A est une constante de normalisation et $\beta^2 = m/2kT$ (m, masse réduite du système, T température absolue).

La valeur de A s'obtient en intégrant dN depuis r_o (distance de plus courte approche qui vérifie $V(r_o) = 0$) jusqu'à une distance R arbitrairement grande et en égalant au nombre de molécules N_o situées dans le volume ainsi défini, soit :

$$N_o = A \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}\right) \int_{r_o}^{R} r^2 \exp\left(-V(r)/kT\right) dr$$

Parmi ces N_o molécules, il en existe un certain nombre N_B dont l'énergie cinétique, d'origine thermique est insuffisante pour les faire ressortir du puits de potentiel V(r). Cela se traduit par :

$$V(r) + \tfrac{1}{2} m v^2 \leq 0$$

Le problème consiste maintenant à calculer N_B qui représente justement la taille moyenne d'un agrégat à la température T.

Pour cela, on sait que le nombre de molécules neutres de vitesse v (en module) situées dans la couche sphérique (r, r+dr) est égal à :

$$d^2N = A r^2 v^2 \exp\left[-\left(V(r) + \tfrac{1}{2} m v^2\right)/kT\right] dr\, dv$$

d'où par intégration :

$$N_B = \int_{r_o}^{R} \int_{0}^{v_M} d^2N$$

La vitesse v_M est la vitesse maximale que peut posséder une molécule retenue par l'ion à la distance r ; elle vérifie :

$$v_M = \left(- \frac{2\,V(r)}{m} \right)^{1/2}$$

En explicitant la constante A :

$$N_B = 4 N_o \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi}} \; \frac{\int_{r_o}^{R} r^2 \exp\left(-V(r)/kT\right) dr \int_{0}^{v_M} v^2 \exp\left(-\beta^2 v^2\right) dv}{\int_{r_o}^{R} r^2 \exp\left(-V(r)/kT\right) dr}$$

L'intégrale sur les vitesses au numérateur, se calcule au moyen de la fonction Γ incomplète :

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}, y\right) = \int_{0}^{y} e^{-r}\, r^{1/2}\, dr \text{ et vaut :}$$

$$\frac{2N_o}{\sqrt{\pi}} \int_{r_o}^{R} r^2 \exp\left(-V(r)/kT\right) \Gamma\left(3/2, \frac{m v_M^2}{2}\right) dr$$

Ecrivons le dénominateur D sous la forme :

$$D = \int_{r_o}^{R} r^2 \left[\exp\left(-V(r)/kT\right) + 1 - 1 \right] dr$$

Soit $D = \frac{1}{3}\left(R^3 - r_o^3\right) + \int_{r_o}^{R} r^2 \left[\exp\left(-V(r)/kT\right) - 1 \right] dr$

Sous cette forme, on voit que la partie principale du dénominateur est simplement $R^3/3$ quand R tend vers l'infini puisque r_o^3 et l'intégrale deviennent alors négligeables. A la limite des R très grands, on peut exprimer N_B en fonction de n_o, densité volumique de neutres, définie par :

$$n_o = N_o \Big/ \frac{4}{3}\pi R^3$$

Il reste alors seulement :

$$N_B = 8\, n_o \sqrt{\pi} \int_{r_o}^{\infty} r^2 \exp\left(-V(r)/kT\right) \Gamma\left(3/2, -\frac{V(r)}{kT}\right) dr$$

Cette intégrale ne peut être calculée que par une méthode numérique. On l'exprime au moyen de la fonction $G(r) = -V(r)/kT$

$$N_B = 8 n_o \sqrt{\pi} \int_{r_o}^{\infty} r^2 \exp\left(G(r)\right) \Gamma\left(3/2, G(r)\right) dr \qquad (1)$$

Pour poursuivre le calcul il faut connaître le potentiel d'interaction V(r). Bloom et Margenau ont utilisé un potentiel BBP de Langevin

$$V(r) = -K/r^4 \quad (r \geqslant r_o) \quad \text{et} \quad V(r) \to \infty \text{ si } r < r_o$$

ainsi qu'un potentiel de Lennard-Jones modifié (12-4) dont la répulsion est moins brutale. Les résultats obtenus montrent, comme on peut s'y attendre, en raison du terme $e^{G(r)}$ dans N_B, une dépendance très grande de la taille moyenne des agrégats vis-à-vis de la forme du potentiel $V(r) = -kT.G(r)$ et surtout de la profondeur du minimum d'interaction. Il est donc essentiel d'utiliser dans le calcul une loi analytique de potentiel décrivant au mieux la réalité.

Dans le cas de l'hélium, qui nous intéresse ici, on peut étudier la formation d'agrégats autour de He^+, He^+_2 et He^+_3, puisque les potentiels d'interaction avec des atomes d'hélium en sont connus grâce à divers travaux dont les plus récents sont dus à :

- Reagan, Browne et Matsen (1963) pour He^+
- Geltman (1953) pour He^+_2
- cette thèse (ch. III) pour He^+_3

Ces différents potentiels ont en commun une variation en r^{-4} aux grandes distances de séparation ion-neutre, due à l'attraction charge-dipôle induit. Le calcul de l'énergie d'interaction entre He^+_2 et He, effectué par Geltman, ainsi que mes résultats sur l'interaction He^+_3-He conduisent à adopter pour la partie répulsive du potentiel une dépendance exponentielle, soit :

$$V(r) = a\, e^{-\beta r} - c r^{-4}$$

Le comportement peu réaliste de cette expression aux faibles valeurs de r (elle y tend vers $-\infty$!) n'a aucune incidence pratique puisque la distance minimale considérée dans les calculs, r_o, n'atteint jamais ces faibles valeurs. Il est par ailleurs entendu que le potentiel V(r) ainsi défini est un potentiel central moyen, obtenu par intégration du potentiel anisotrope réel selon les différentes directions de l'espace, en négligeant les contributions de termes d'ordre supérieur ou égal à -6 (énergie de dispersion etc.) qui décroissent très rapidement quand r devient très grand et qui modifient assez peu le comportement général du potentiel.

Les paramètres α et β du terme de répulsion sont caractéristiques de la nature de l'ion. Ainsi, pour l'interaction He^+_2-He, α et β valent respectivement 48,9 u.a et 2,68 $bohr^{-1}$, alors que dans le cas de l'interaction He^+_3-He, ces paramètres valent respectivement 30 u.a et 1,75 $bohr^{-1}$ environ. Par contre, la constante C (qui est linéairement proportionnelle à la polarisabilité α de l'atome d'hélium) est indépendante de la taille de l'ion. Une mesure récente de α, recommandée par le National Bureau of Standards conduit à $C = 0,650$ u.a . $bohr^4$.

L'expression analytique de V(r) dans le cas de l'interaction entre He^+ et He est un peu plus compliquée. En effet, les valeurs de l'énergie potentielle du système pour différentes distances internucléaires r, telles qu'elles sont données par Reagan, Browne et Matsen (1963) sont assez mal représentées par la loi analytique précédente. Par contre, pour des distances r comprises entre 1,5 et 8,5 Bohr elles sont très bien décrites par une fonction de Morse :

$$V(r) = D\,(\exp(-2ax) - 2\exp(-ax))$$

où $x = r - r_e$, r_e étant la distance d'équilibre, égale à 2.0625 Bohr, et D l'énergie correspondant au minimum pour $r = r_e$, égale à $8456\ 10^{-5}$ u.a, avec $a = 1,1177$.

Aux grandes distances internucléaires (ici, supérieures à 8,5 bohr) il est bien connu que le potentiel de Morse diffère sensiblement du potentiel réel, qui dans le cas présent tend vers :

$$V(r) = -Cr^{-4}$$

Une expression analytique satisfaisante de V(r) pour l'interaction entre He^+ et un atome d'hélium est donc :

$$V(r) = D\left(e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}\right) \quad \text{pour} \quad r \leqslant 8,5 \text{ bohr}$$

D, a et r_e sont donnés plus haut

$$V(r) = -Cr^{-4} \quad \text{pour} \quad r \geqslant 8,5 \text{ bohr}$$

Les potentiels d'interaction ainsi définis permettent de calculer le nombre d'atomes N_B retenus par un ion (He^+, He^+_2 ou He^+_3) à différentes températures T. Puisque N_B est proportionnel à la densité des neutres, on peut fixer celle-ci à la valeur courante $n_o = 0,52.10^{-8}$ $bohr^{-3}$ (densité des neutres à 0°C et 1 torr).

Les résultats, obtenus par intégration numérique de l'équation (1) sont représentées sur les courbes II.1. Celles-ci montrent bien, comme il a été dit plus haut, que le pouvoir agrégatif des

ions diminue au fur et à mesure que leur taille augmente. En extrapolant cette règle aux ions plus lourds que He^+_3, on obtiendrait des courbes $N_B = f(T)$ situées dans le domaine hachuré (limité notamment par T = 4,2°K) ; sa faible extension entraîne que ces ions lourds ont peu de chance de former des agrégats, aux températures supérieures à la dizaine de degrés Kelvin. Ceci est une conséquence de la très faible polarisabilité de l'hélium.

La méthode de Bloom et Margenau, si elle donne une estimation de la taille moyenne des agrégats ioniques ne renseigne pas sur leur répartition statistique. Celle-ci peut s'obtenir par un calcul, comparable à celui de Magee et Funabashi (1959), que nous allons exposer maintenant.

- Méthode de Magee et Funabashi

Considérons un gaz (ici l'hélium) dans lequel un ion de type donné A^+ (He^+, He^+_2, etc.) capture n atomes neutres B pour donner un agrégat A^+B_n, dans une réaction réversible de forme générale :

$$A^+ + nB \rightleftharpoons A^+B_n \qquad (1)$$

Soit c_o la concentration d'équilibre en ions A^+, et c_n la concentration d'équilibre en agrégats A^+B_n. On suppose que le degré d'ionisation est faible, c'est-à-dire que la densité ionique totale c est négligeable devant la densité en atomes neutres C. La conservation de la charge électrique impose que :

$$\sum_{n=0}^{N} c_n = c$$

où N est la taille maximale des agrégats.

Chaque réaction du type (1) est caractérisée par une constante d'équilibre K_n, qui vérifie par définition :

$$K_n = \frac{c_n}{c_o\, C^n}$$

La distribution des tailles, donnée, en valeur relative par les rapports c_n/c est donc déterminée par les valeurs des K_n. D'après la thermodynamique statistique, on sait que :

$$K_n = \frac{Q_n}{Q_o\, Q^n}\, e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

où Q_n, Q_o et Q désignent les fonctions de partition, ramenées à l'unité de volume, de l'agrégat A^+B_n, de l'ion A^+ et des atomes neutres respectivement ; E_n est l'énergie de liaison de l'agrégat.

En assimilant celui-ci à un sphéroïde de masse M_n, de moment d'inertie I_n par rapport à un diamètre, sa fonction de partition Q_n s'écrit

$$Q_n = \left(\frac{2\pi M_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_n^{3/2}}{\sigma_n} \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\bar{\nu}}{kT}\right)\right]^{-3n-3}$$

où σ_n est le facteur de dégénérescence, et $\bar{\nu}$ une fréquence moyenne des oscillations de l'agrégat. Cette formule suppose que cette fréquence $\bar{\nu}$ est beaucoup plus faible que les éventuelles fréquences propres de A^+, hypothèse raisonnable qui n'affecte pas la validité de la suite du calcul.

L'énergie de dissociation E_n de l'agrégat est la somme de trois composantes :

$$E_n = E_{ne} + E_{n\ell} + E_{nc}$$

Le terme E_{ne} correspond à la modification du potentiel purement électrostatique de l'ion A^+ par la création de l'agrégat ; $E_{n\ell}$ est l'énergie d'interaction mutuelle des atomes ; E_{nc} regroupe toutes les contributions non électrostatiques à l'énergie d'interaction dans l'agrégat, en particulier les éventuelles liaisons "chimiques" entre constituants. Contrairement aux deux premiers termes, E_{nc} ne peut être évalué que par un calcul quantique pour chaque type d'agrégat A^+B_n.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il ne semble pas que l'hélium se prête à la formation de très gros agrégats ioniques. Cette constatation nous amène à une importante simplification du calcul. En effet, il est raisonnable d'admettre qu'en raison de leur petit nombre, les quelques atomes neutres qui se fixent à un ion A^+ ont la possibilité de se disposer sur une couche unique, en se répartissant à peu près équitablement l'énergie E_n. Posons alors, comme Magee et Funabashi :

$$E_n = n\,\varepsilon_1$$

en considérant ε_1 comme une constante. Cette hypothèse implique notamment que les atomes neutres de l'agrégat interagissent faiblement entre eux. On a alors :

$$c_n = c_o\,\alpha_n\,x^n \qquad \text{où}$$

$$x = \left[\left(1 - e^{-\frac{h\bar{\nu}}{kT}}\right)\right]^{-3} \frac{C}{Q}\, e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \qquad \text{et}$$

$$\alpha_n = \frac{Q_n}{Q_o}\left[\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)\right]^{3n}$$

D'après la forme de Q_n, donnée plus haut, on voit que α_n est une fonction lentement croissante de n. Avec ces notations, la distribution des tailles des agrégats est donnée par les deux équations :

$$\frac{c_o}{c} = \left[1 + \sum_{m=1}^{N} \alpha_m x^m\right]^{-1}$$

$$\frac{c_j}{c} = \alpha_j x^j \left[1 + \sum_{m=1}^{N} \alpha_m x^m\right]^{-1} \qquad j = 1, \ldots, N$$

où N est la taille maximale des agrégats.

Il est commode d'utiliser des variables réduites dans ce système. D'après la nature générale de ses solutions, il est clair qu'il existe une valeur particulière x^* de x pour laquelle on a :

$$c_1 = c_N \qquad \text{et qui vérifie} \qquad \alpha_1 x^* = \alpha_N x^{*N}$$

L'existence de x^* se justifie par des raisons physiques si l'on considère que la variable x est linéairement proportionnelle à la pression des neutres. Au fur et à mesure que celle-ci augmente, la concentration en agrégat d'ordre 1, augmente aussi, passe par un maximum puis décroît pendant que se forment, à son détriment, les autres types d'agrégats, en particulier celui d'ordre N. Dans ces conditions les concentrations c_1 et c_N doivent nécessairement s'égaliser à une certaine pression qui correspond à x^*. On normalise les valeurs de x par rapport à x^* en posant :

$$y = \frac{x}{x^*} = \beta x$$

La relation $\alpha_1 x^* = \alpha_N x^{*N}$ donne alors :

$$\alpha_N = \beta^{N-1} \alpha_1 \qquad (2)$$

Bien que α_1 et α_N se trouvent ainsi reliés simplement, il n'existe pas en toute rigueur de loi d'interpolation pour les valeurs des α_j intermédiaires, qui sont des quantités dépendant de façon complexe de la taille des agrégats. Tout au plus, on sait que $\alpha_1 < \alpha_2 < \ldots < \alpha_N$ d'après leur définition. En raison de ce classement des valeurs, une progression géométrique telle que :

$$\alpha_n = \beta^{n-1} \alpha_1$$

semble une approximation raisonnable, en accord avec la relation (2). Dans ces conditions, les concentrations c_j vérifient :

$$\frac{c_o}{c} = \left[1 + \frac{\alpha_1}{\beta} \sum_{m=1}^{N} y^m\right]^{-1}$$

$$\frac{c_j}{c} = \frac{\alpha_1}{\beta} y^j \left[\frac{c_0}{c}\right]$$

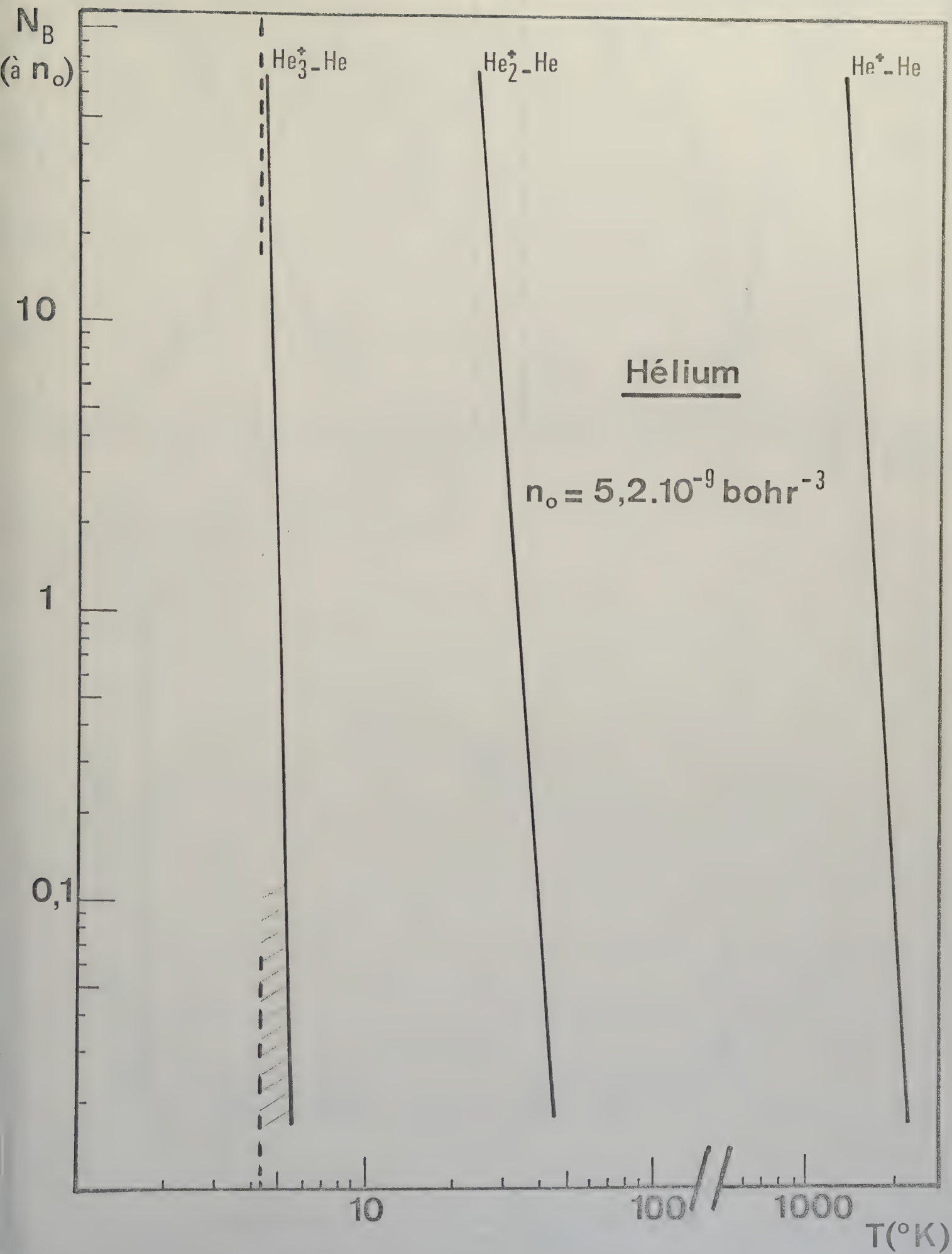
Nous allons résoudre ce système dans le cas particulier de l'hélium. Les constantes moléculaires nécessaires au calcul de α_1 et β sont données, par exemple, dans l'ouvrage de Hirschfelder et coll. (1954), ou celui de Hertzberg (1950), mais il est évident qu'en raison des approximations mises en jeu dans ce calcul, le rapport α_1/β obtenu (de l'ordre de quelques 10^2 à 300°K) ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur. De toute manière, l'allure générale des phénomènes n'est pas affectée par des variations substantielles de α_1/β ; comme le montre un calcul rapide.

Les figures II 2a,b donnent les variations des concentrations relatives c_j/c en fonction de y (paramètre linéairement proportionnel à la pression) pour des tailles maximales d'agrégats N égales à 2, puis 6 atomes, qui semblent de bons ordres de grandeur extrêmes pour l'hélium. Quel que soit N, ces variations des concentrations relatives font apparaître trois régions de pressions, délimitées en gros par y = 1 et $y = \beta/\alpha_1$, comme le montre une discussion sur la position des maxima des fonctions c_j/c. Chacune de ces régions est telle que :

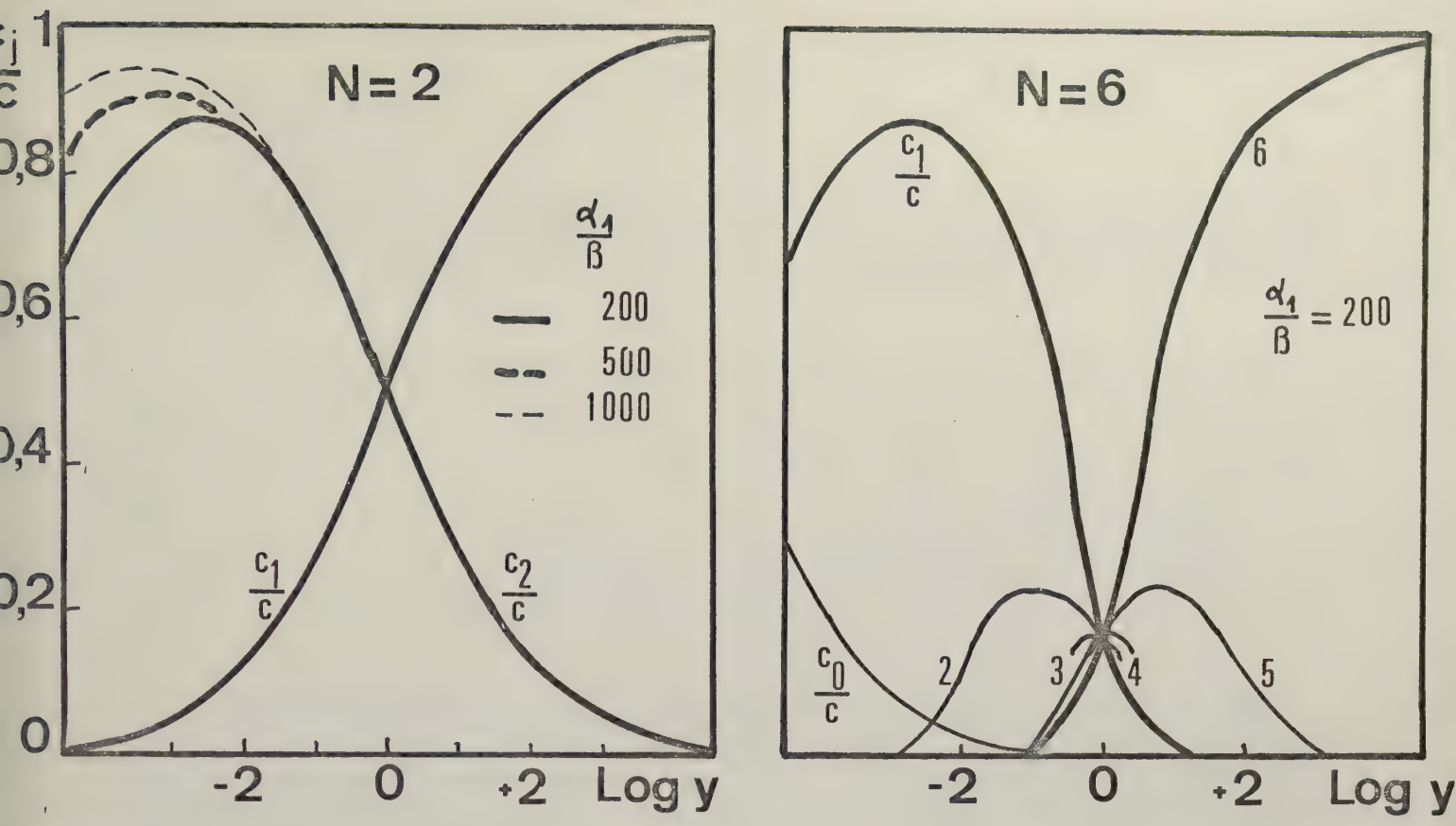
$0 < y < \frac{\beta}{\alpha_1}$	pas de formation d'agrégats
$\frac{\beta}{\alpha_1} < y < 1$	l'agrégat de taille minimale 1 domine
$y > 1$	l'agrégat de taille maximale N domine

La région de coexistence simultanée des agrégats d'ordre 2,3, ... (N-1) est d'extension réduite ; elle est à peu près centrée sur y = 1. Ce résultat implique qu'à une pression et une température données où peuvent exister des agrégats la distribution des concentrations c_j est généralement très inhomogène et fait prédominer nettement, selon le cas, l'une ou l'autre des tailles extrêmes (j = 1 ou j = N).

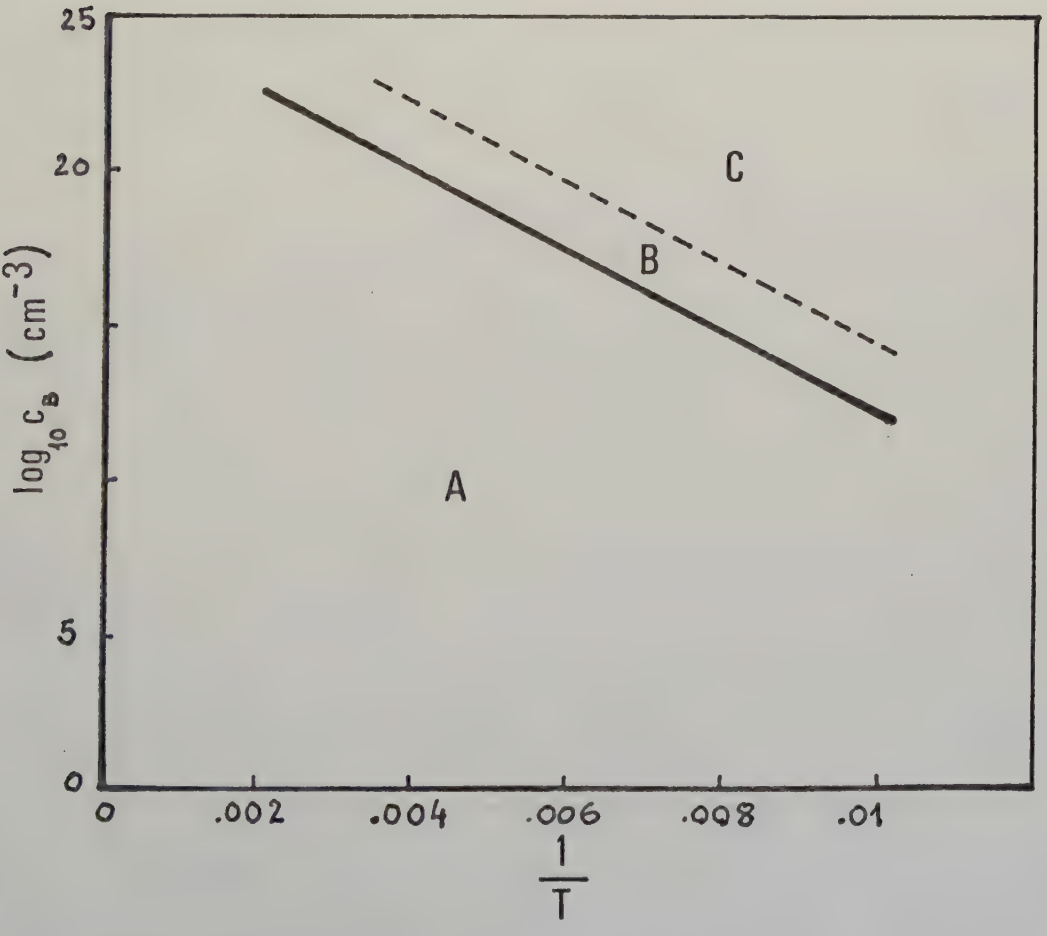
Le calcul qui précède peut être résumé par un diagramme en coordonnées pression-température où sont figurées les lignes séparant les régions de non-agrégation, et de prédominances des agrégats à 1 ou N atomes. En effet, d'après la définition du paramètre x, on peut admettre que les courbes Log $\mathcal{C}$ = f (1/T) à y constant (y = 1 et $y = \beta/\alpha_1$), sont sensiblement rectilignes. Les deux droites correspondantes pour l'hélium, sont représentées sur la figure II.3.



III. 1: Taille des agrégats dans l'hélium.



II. 2 : Répartition des tailles des agrégats



II. 3 : Effet de la température sur la distribution des tailles des agrégats (schéma)

Dans la région A du diagramme, il n'y a pas d'agrégation, alors que dans la partie C, tous les agrégats formés ont la taille maximale. La région intermédiaire B correspond à la prédominance de l'agrégat d'ordre 1.

Ce calcul de la répartition statistique des tailles complète les résultats que nous avions obtenus par la méthode de Bloom et Margenau. Celle-ci donne le nombre N d'atomes neutres qui peuvent se fixer sur un ion de type donné, à une température T et une pression p et le diagramme II.3 indique le type d'agrégat dominant dans ces conditions. Dans l'ensemble, la compatibilité numérique de ces deux méthodes très différentes est satisfaisante. Cela nous permet de penser que les modèles théoriques adoptés sont dans les deux cas, de bonnes approximations de la réalité.

Les résultats de cette étude de l'agrégation ionique dans l'hélium montrent que ce phénomène y est peu important ; cela n'implique pas forcément l'absence d'ions lourds, chimiquement stables aux basses températures, mais l'étude de ces édifices moléculaires ne peut se faire que par des méthodes de chimie quantique, comparables à celles que nous avons utilisées au chapitre III, pour l'ion triatomique He^+_3. L'étude des ions stables de masse encore plus élevée constitue un vaste champ de recherches, tant théoriques qu'expérimentales, dont les dimensions dépassent largement le cadre du présent travail.

Après avoir examiné les principaux mécanismes mettant en jeu des particules chargées dans les plasmas d'hélium cryogéniques, nous allons étudier le rôle des particules neutres excitées, en particulier celui des métastables atomiques et moléculaires.

---

4. METASTABLES ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS LES POST-DECHARGES D'HELIUM CRYOGENIQUE

A. Les principaux niveaux métastables de l'hélium

Dans l'hélium, la transition dipolaire radiative entre le premier niveau excité et le fondamental 1^1S est interdite par la règle de sélection $J=0 \longrightarrow J=0$ (Bates 1962). Le premier niveau excité est donc un doublet métastable, composé d'un singulet $(1s2s)^1S$ et d'un triplet $(1s2s)^3S$.(*)(figure II.2). En raison de leur durée de vie relativement longue (plusieurs dizaines de millisecondes) et de leur concentration dans les décharges d'hélium, qui est couramment de deux ou trois ordres de grandeur supérieure à celle des autres états excités, ces métastables atomiques y jouent un rôle très important. Tout aussi importants sont les métastables moléculaires He_2^* $(1s^2, 1s2s, {}^3\Sigma_u^+)$ qui se forment à partir d'un triplet atomique par la réaction :

$$He^*(2^3S) + 2He\ (1^1S) \longrightarrow He_2\ ({}^3\Sigma_u^+) + He\ (1^1S)$$

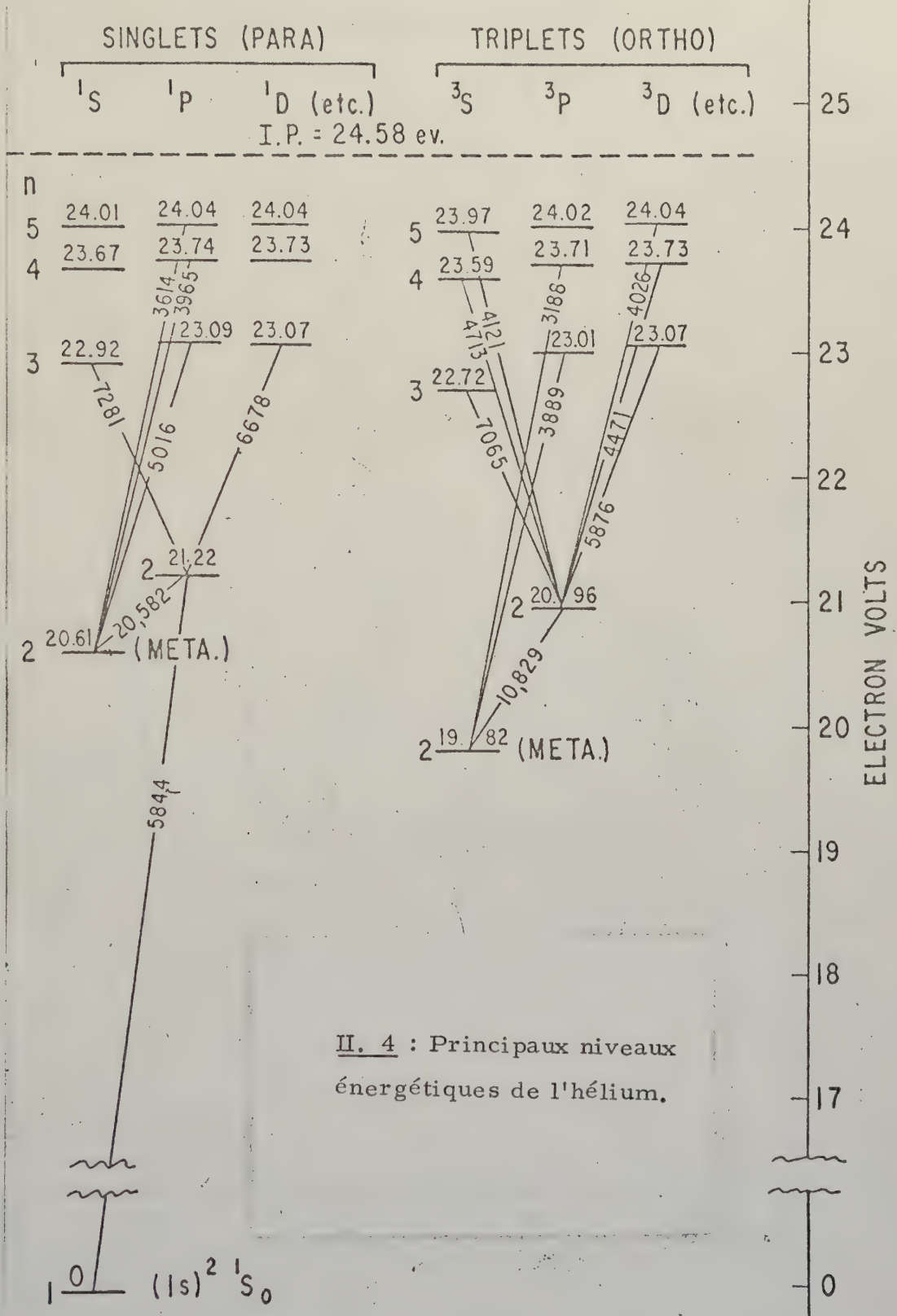
dès que la pression est supérieure à une dizaine de Torr, à la température ambiante. Ces métastables moléculaires peuvent eux aussi exister en quantités notables dans les décharges d'hélium, puisqu'ils sont le premier état stable de la molécule He_2, l'état fondamental $(1s^2\ ;\ 1s^2, \Sigma_g^+)$ se dissociant spontanément (cf. figure II.3).

En raison de leur grande importance dans les post-décharges d'hélium, à toute température, les métastables atomiques et moléculaires méritent une étude détaillée. Nous allons donc tout d'abord exposer les mécanismes auxquels ils participent et résumer les données que l'on possède actuellement sur eux. Nous préciserons ensuite leur rôle dans les plasmas cryogéniques.

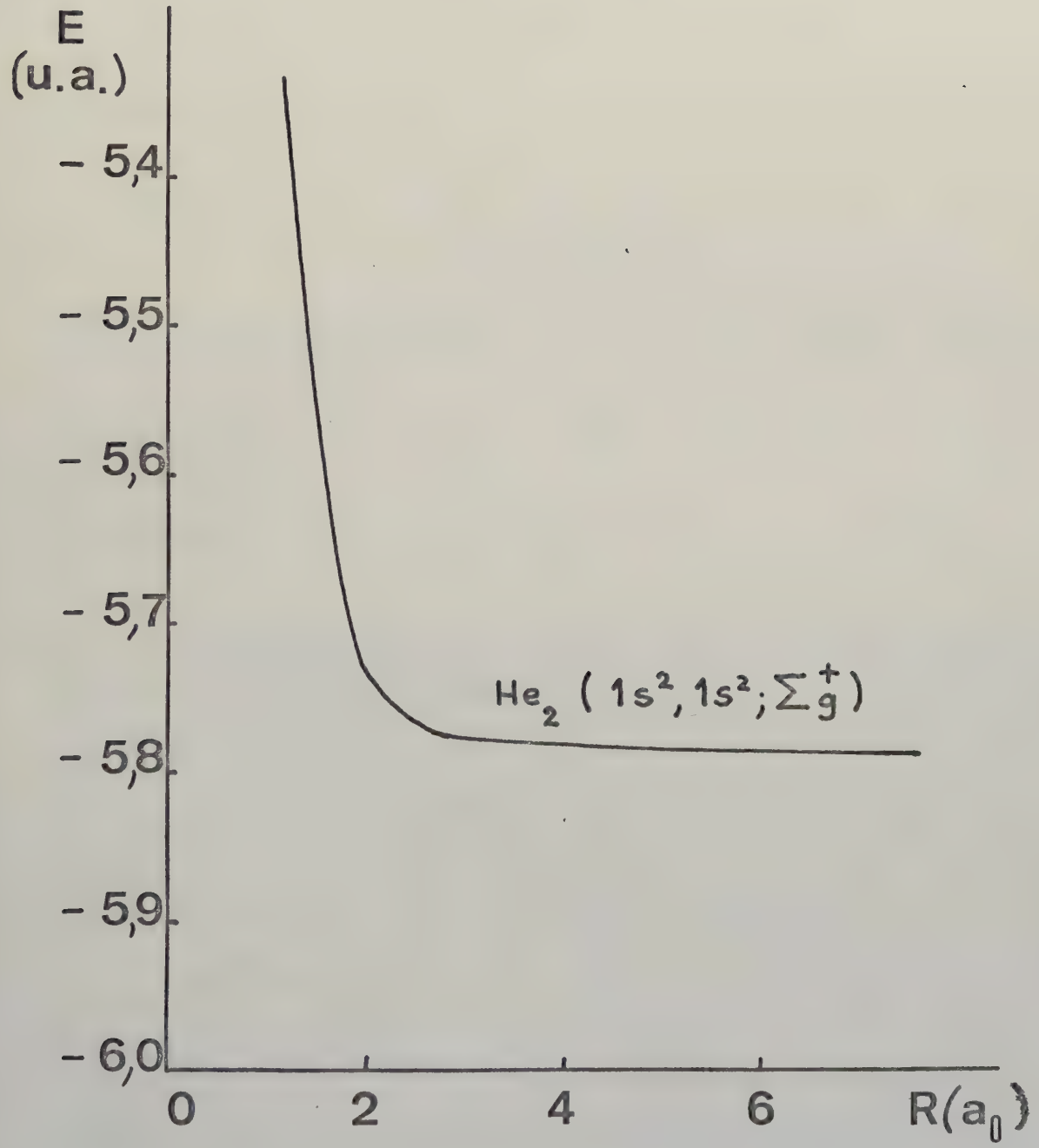
B. Mécanismes de création et de destruction

Les premières études expérimentales sur les métastables atomiques, dues à Meissner et Graffunder (1927), puis Hebbinghaus (1930), ont fait connaître leurs principaux mécanismes de création et de destruction. Depuis, ces travaux ont été largement repris et les coefficients caractéristiques de chaque réaction déterminés par le calcul ou l'expérience avec une bonne précision. Ces mécanismes de création et de destruction peuvent se résumer comme suit :

(*) En notation de Paschen, ces deux états sont désignés respectivement par 2^1S (spins électroniques antiparallèles) et 2^3S (spins parallèles).



II. 4 : Principaux niveaux énergétiques de l'hélium.



II. 5: Energie potentiel du niveau fondamental de He_2.

F. A. MATSEN et D. R. SCOTT " Quantum Theory of Atoms, molecules and the Solid State." éd. P. O. Löwdin Ac. Press N. Y. 1966

a) - Création, pour les métastables atomiques et moléculaires, par désexcitation de niveaux radiatifs supérieurs.

Le métastable 2^3S peut être aussi crée par conversion de l'état 2^1S, selon la réaction :

$$He\ (2^1S) + e \longrightarrow He\ (2^3S) + e \qquad \text{(Phelps 1955)}$$
$$(20{,}65\ eV) \qquad (19{,}81\ eV)$$

ou bien encore par collision électronique sur l'état fondamental

$$He\ (1^1S) + e \longrightarrow He\ (2^3S) + e$$
$$(19{,}81\ eV)$$

Le métastable moléculaire $^3\Sigma_u^+$ est créé à partir d'un triplet 2^3S et de deux neutres par :

$$He\ (2^3S) + 2He \longrightarrow He_2\ (^3\Sigma_u^+) + He\ (1^1S)$$
$$(19{,}81\ eV)$$

(Buckingham et Dalgarno, 1952 etc.)

b) - Destruction, pour tous les types de métastables par diffusion suivie de désexcitation sur les parois. Autre forme d'autodestruction, la désexcitation naturelle (par des transitions non radiatives) est complètement négligeable, due à la grande durée de vie des métastables (Drake 1968). Les autres modes de disparition nécessitent la présence d'une ou de deux autres particules (atome, métastable ou électron). Ce sont, pour les métastables atomiques, les collisions avec un atome neutre dans l'état fondamental donnant un atome excité sur une transition radiative, ou créant une molécule diatomique instable. Les collisions de ce type sont dites collisionnelles-radiatives. Elles s'écrivent respectivement :

$$He_M^* + He\ (1^1S) \longrightarrow He_R^* + He \longrightarrow 2He + h\nu \qquad \text{et}$$

$$He_M^* + He \longrightarrow He_2\ (\Sigma_g^+) \longrightarrow 2He$$

où He_M^* et He_R^* sont des niveaux excités (métastables ou radiatifs).

La collision peut aussi s'effectuer contre un autre métastable atomique, donnant naissance à un ion He^+ et à un atome neutre (Schade-Büttner 1937)

$$He_M^* + He_M^* \longrightarrow He^+ + e + He\ (1^1S)$$

La collision d'un métastable atomique avec un électron conduit à deux types de réactions selon l'énergie électronique. Dans l'une, l'électron sert de véhicule à l'énergie excédentaire, comme c'est le cas dans la conversion singulet-triplet :

$$He\ (2^1S) + e \longrightarrow He\ (2^3S) + e + 0{,}79\ eV$$

A plus forte densité électronique, les métastables sont réexcités vers des niveaux supérieurs.

$$He_M^* + e \longrightarrow He_R^* + e \qquad \text{(Vriens 1964)}$$

Un cas particulier de destruction avec un électron de faible énergie est la collision "superélastique" :

$$He_M^* + e \longrightarrow He + \vec{e}$$

où $\vec{e}$ est un électron rapide. Les estimations que l'on peut faire de l'efficacité de ce processus, par le principe de microréversibilité (Klein et Rosseland 1921), à partir de la réaction inverse, montrent qu'elle est généralement faible devant les autres mécanismes de destruction. Ce type de collision, ainsi que la collision à 2 métastables constitue une source de chauffage pour le gaz électronique (Ingraham et Brown 1965, Monchicourt 1972). Nous examinerons plus précisément cet effet dans le quatrième chapitre. Il reste enfin à considérer les collisions ternaires, mettant en jeu un métastable (triplet) et deux neutres, pour former une molécule He ($^3\Sigma_u^+$) métastable

$$He\ (2^3S) + 2He\ (1^1S) \longrightarrow He_2\ (^3\Sigma_u^+) + He\ (1^1S) \qquad \text{(Phelps 1955)}$$

Les mécanismes qui viennent d'être décrits (collisions radiatives collisionnelles, réexcitations électroniques, etc.) s'appliquent aussi certainement aux métastables moléculaires, mais pour le moment on ne possède pas de données quantitatives sur ce point.

C. Données numériques sur les états métastables de l'hélium

Nous donnons dans l'annexe bibliographique (ch. V) les principales valeurs numériques actuellement disponibles sur les métastables d'hélium.

Par cette étude du rôle des métastables atomiques et moléculaires dans les post-décharges d'hélium, nous terminons le chapitre consacré aux processus généraux régissant les plasmas cryogéniques.

A l'exposé de ce qui précède, il apparaît que l'existence en quantités notables d'espèces ioniques nouvelles constitue une particularité très intéressante des plasmas d'hélium à basse température. En raison de leur découverte récente, ces nouveaux ions ont été jusqu'à présent relativement peu étudiés. Il était donc assez naturel de leur consacrer ici une étude plus particulière justifiée tant par la rareté de leurs données fondamentales, qu'en raison de leur rôle dans la diffusion ou la recombinaison des charges du plasma cryogénique.

Parmi ces ions, He_3^+ occupe une place importante puisqu'il semble majoritaire dans la population ionique dès que la température du gaz s'abaisse en dessous de 120°K environ. Nous l'avons donc étudié plus particulièrement. D'un point de vue théorique, tout d'abord en tant qu'espèce moléculaire nouvelle, puis en décrivant son comportement dans l'hélium aux basses températures par l'intermédiaire de sa mobilité, puisque c'est principalement par cette grandeur qu'il nous était accessible expérimentalement, en régime de diffusion ambipolaire, dans nos plasmas de post-décharges.

L'étude théorique de l'ion triatomique et de sa mobilité dans l'hélium à basse température est exposée dans le chapitre suivant.

Chapitre III

ETUDE THEORIQUE DE L'ION TRIATOMIQUE He_3^+

1. L'ION TRIATOMIQUE He_3^+

Jusqu'à une date relativement récente, il était couramment admis que les seuls ions présents dans les plasmas de post-décharge d'hélium étaient l'ion atomique He^+ et l'ion moléculaire He^+_2 (Biondi et Chanin 1954, p.ex.) celui-ci se manifestant peut-être d'ailleurs sous deux formes non encore complètement explicitées (Patterson 1966). La première observation d'un ion de masse 12 dans un plasma d'hélium 4 a été rapportée par Fite et coll. (1962) ; cette observation, ainsi que celle de Starodubtsev et coll. (1966), ne constituait cependant qu'une présomption d'existence de l'ion triatomique car dans ces deux expériences la preuve n'était pas formellement apportée qu'il ne s'agissait pas, par exemple, d'une impureté de carbone 12. La première mise en évidence incontestable est due à Patterson (1968), par spectrométrie de masse d'une population ionique créée dans de l'hélium 4, refroidi à des températures comprises entre 70°K et 120°K. L'existence de He^+_3 (ainsi que He^+_4) a été confirmée à ces basses températures par de Vries et Oskam (1969), avant que Gusinow et coll, n'observent cet ion, en faible quantité il est vrai, à la température ordinaire (1970). Parallèlement à ces mises en évidence expérimentales, la stabilité de la structure moléculaire He^+_3 a été établie par un calcul préliminaire de Poshusta et Zetik (1968), puis indépendamment et de façon plus précise, par Vauge et Whitten (1972). A l'heure actuelle, l'existence de He^+_3 est donc solidement prouvée. Nos mesures à 77°K montrent d'ailleurs que c'est l'ion dominant dans les post-décharges d'hélium, dès que la pression est supérieure à quelques Torr. En raison du rôle important qu'il joue dans les plasmas cryogéniques nous allons étudier plus particulièrement l'ion He^+_3. Je rappellerai tout d'abord ses principales caractéristiques, telles qu'elles résultent de notre calcul (Vauge et Whitten 1972), puis j'en déterminerai la mobilité dans l'hélium, dans l'intervalle 4°K-300°K.

2. STRUCTURE MOLECULAIRE DE He_3^+

A. Introduction

Dès la mise en évidence de He_3^+ par Patterson (1968), Poshusta, Haugen et Zetik entreprirent de confirmer l'existence de l'ion triatomique par le calcul. Pour cela, ils disposaient d'un programme d'interaction de configuration, utilisant des orbitales gaussiennes, qui leur avait déjà permis en particulier de démontrer l'existence de certains ions lourds d'hydrogène (H^+_n = 4,5,6)[a] et d'ions mixtes tels que HeH^+_2 , LiH^+_2 etc.[b] . Une extension de ces calculs à He_3^+

leur permit de confirmer la stabilité de He_3^+ et d'en préciser la configuration. Selon ce calcul, l'ion triatomique devait être linéaire, avec une distance de 2,28 bohr entre noyaux d'hélium adjacents (1 bohr = 0,529 10^{-8} cm) et posséder une énergie totale de -7,083 hartree (1 hartree = 27,21 eV) qui conduisait à une énergie de dissociation en He^+_2 et He de 0,57 eV, sensiblement plus élevée que la valeur expérimentale (0,17 eV) obtenue par Patterson. Ce même article donne aussi les estimations des fréquences fondamentales de vibration de He_3^+ .

Indépendamment du fait qu'il s'agissait là de l'unique référence théorique sur la question, il m'a paru intéressant de reprendre, sur des bases plus précises et entièrement indépendantes le calcul de Poshusta et Zetik. On sait en effet que les propriétés moléculaires mises en évidence par ces calculs ab initio sont relativement sensibles au nombre de fonction de base utilisées. On pouvait donc s'attendre à une amélioration substantielle des résultats par l'emploi d'un formalisme moins sommaire que celui de Poshusta et Zetik. Pour la mise au point de ce programme je me mis en relation avec le Dr. J.L. Whitten, chercheur américain en stage dans l'équipe du Professeur Moser, au Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire d'Orsay. Le Dr. Whitten est un spécialiste de l'étude des structures chimiques par ordinateur. Il a bien voulu me communiquer ses programmes de calcul et me conseiller pour leur adaptation à l'étude de He^+_3. A l'aide de ces programmes j'ai déterminé la structure d'équilibre de He^+_3, ses constantes vibrationnelles fondamentales et son énergie de dissociation en He^+_2 et He. Ces calculs utilisent la méthode du champ "self-consistent" (S.C.F.) complétée par l'interaction de configuration (C.I.). Avant de donner les résultats, je rappelle tout d'abord en quoi consistent ces méthodes, couramment utilisées en chimie quantique. Une description plus détaillée est donnée, notamment par Slater (1960).

B. Généralités sur les méthodes S.C.F. et C.I.

La méthode du champ self-consistent (SCF) et l'interaction de configuration (C.I.) qui en dérive, sont deux méthodes fondamentales d'étude des structures moléculaires.

Une structure atomique ou moléculaire est entièrement déterminée par sa fonction d'onde totale, Ψ , qui par définition, donne les probabilités de présence en un point de l'espace des électrons et des noyaux. Cette fonction d'onde totale Ψ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

où $\mathcal{H}$ est l'opérateur hamiltonien et E l'énergie totale du système. Dans le cas général, la résolution exacte de cette équation est impossible. On doit donc recourir à différentes hypothèses simplificatrices. La première consiste à admettre qu'en raison de la grande

différence des masses, le mouvement des électrons n'influence pas sensiblement celui des noyaux, et que la configuration du nuage électronique s'adapte "instantanément" aux déplacements nucléaires. Dans cette hypothèse (dite de Born-Oppenheime), les noyaux sont donc considérés comme des sources fixes de potentiel coulombien, et le calcul de Ψ se ramène à celui de la fonction d'onde électronique seule. Une simplification supplémentaire, couramment admise, consiste à décrire le mouvement des électrons par un hamiltonien non-relativiste réduit aux seules interactions électrostatiques, soit, pour un système à M noyaux de charge Z_k et N électrons :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M} Z_k r_{ik}^{-1} \right) + \sum_{j<i}^{M} r_{ji}^{-1}$$

en unités de Hartree. Dans cette expression, le terme ∇_i^2 est le laplacien calculé sur les coordonnées du ième électron, $Z_k r_{ik}^{-1}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre le ième électron et le kième noyau. Le terme r^{-1}_{jk} est l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons j et i. C'est cette forme de hamiltonien que nous avons utilisée.

Malgré ces hypothèses simplificatrices, l'équation de Schrödinger électronique n'a de solution analytique exacte que pour l'atome d'hydrogène et l'ion moléculaire H^+_2 . Dans tous les autres cas, on doit recourir à des méthodes de résolution approchée.

Dans la méthode du champ "self-consistent", on décompose la fonction d'onde électronique en fonctions à un seul électron (orbitales moléculaires). Celles-ci décrivent le mouvement d'un électron donné dans le champ électrostatique des noyaux et de la charge d'espace des autres électrons. Comme la répartition spatiale de cette charge est elle-même influencée par la présence de l'électron, le nuage électronique se modèle "de lui-même" de telle façon que les propriétés fondamentales soient toujours vérifiées (énergie totale minimale par exemple). Ce comportement "self-consistent" explique le nom donné à la méthode SCF, qui consiste à combiner des orbitales moléculaires optimisées pour minimiser l'énergie totale du système.

A défaut d'une procédure analytique exacte, on construit généralement les N orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques à spin hydrogénoïdes, exactes ou approchées.

On forme ensuite une fonction antisymétrique sur ces N orbitales moléculaires, qui est une fonction d'essai de la fonction d'onde à N électrons. On calcule ensuite la valeur moyenne du hamiltonien, et on détermine les coefficients par une procédure variationnelle de telle façon que l'énergie soit minimale et que les orbitales restent orthogonales et normées. L'ensemble de ces conditions imposées aux orbitales moléculaires et à leurs coefficients constitue les équations de Hartree-Fock.

Pour améliorer encore les résultats obtenus, on peut utiliser la méthode d'interaction de configuration. Pour cela on détermine (par SCF), non seulement la fonction d'onde qui conduit à l'énergie

minimale du système, mais aussi les autres fonctions d'ondes antisymétriques (optimisées par SCF) obtenues en combinant de toutes les façons possibles les différentes orbitales moléculaires à spin. Ces fonctions d'ondes décrivent des états excités virtuels du système. On les combine linéairement en optimisant les coefficients comme dans la méthode SCF. On se rapproche ainsi un peu plus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger qui décrit le système moléculaire étudiée, au prix toutefois d'un accroissement considérable du volume des calculs. Pour cette raison, nous n'avons employé cette méthode que dans le calcul de l'énergie de dissociation de He^+_3 en He^+_2 et He, où un maximum de précision était nécessaire. Pour l'étude de la structure de l'ion triatomique et la détermination de l'énergie d'interaction entre He^+_3 et He, nous avons utilisé la méthode SCF, d'une précision suffisante dans ce cas. Après cet exposé des méthodes générales employées, nous allons décrire les particularités de notre calcul.

C. Description des calculs

Comme il a été dit plus haut, la fonction d'onde électronique φ est dans la méthode SCF le développement d'un déterminant construit sur les orbitales de spin moléculaires a_i :

$$\varphi = \varphi(a_1, a_2, a_3 \ldots a_N) = A(a_1, a_2, \ldots a_N)$$

où A est l'opérateur d'antisymétrisation. Pour l'ion moléculaire He^+_3, N = 5 , et pour He^+_3 - He, N = 7.

Dans nos calculs, la partie spatiale de chaque orbitale de spin moléculaire a_i a été développée sur une base (g_k) d'orbitales atomiques gaussiennes de telle façon que :

$$a_i = \left(\sum_m k_{mi}\, g_m\right)\varphi_s$$

où φ_s est l'opérateur de spin (matrice α ou β de Pauli). La fonction d'onde à N électrons a été alors déterminée par une optimisation variationnelle des coefficients de a_1, a_2 ... a_N dans le développement du déterminant φ , de telle façon que la valeur probable de l'énergie totale E du système soit minimale, c'est-à-dire :

$$\delta E = \delta \langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle = 0$$

où δ E désigne la variation de E par rapport à l'ensemble des coefficients des a_i ; comme plus haut, $\mathcal{H}$ est le hamiltonien non-relativiste réduit aux seules contributions électrostatiques :

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \right] + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Après l'optimisation des coefficients, la fonction d'onde totale φ a été normalisée à l'unité ; si φ_o désigne cette fonction normée, l'énergie électronique E_e du système s'en déduit par :

$$E_e = \langle \varphi_o | \mathcal{H} | \varphi_o \rangle \qquad (1)$$

L'énergie totale de l'édifice moléculaire dans la configuration étudiée a été obtenue à partir de E_e en lui ajoutant l'énergie d'interaction des noyaux, énergie uniquement potentielle, d'origine électrostatique, dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

La difficulté principale de cette procédure réside dans le calcul des éléments de matrice, tant dans l'équation (1) que dans l'optimisation des coefficients. Toutefois, l'emploi d'orbitales atomiques gaussiennes au lieu des orbitales hydrogénoïdes classiques (en harmoniques sphériques et polynômes de Laguerre) simplifie considérablement les intégrations en raison des propriétés mathématiques particulières des fonctions en e^{-ar^2}. En contrepartie, une fonction gaussienne unique utilisée telle quelle n'est pas une bonne fonction d'essai variationnelle : elle ne se comporte pas comme les orbitales hydrogénoïdes au voisinage et à grande distance du noyau. Depuis l'introduction de ces fonctions en physique moléculaire, par Boys et Mc Weeny (1950) différentes solutions ont été proposées pour pallier leurs inconvénients. Une des plus intéressantes est due à Whitten (1966). Elle consiste à exprimer les orbitales à symétrie sphérique (états s) au moyen de combinaisons linéaires de gaussiennes optimisées par un calcul variationnel ; les états à symétrie non sphérique (états p, à 2 lobes, ou d à 4 lobes) sont obtenus en centrant les combinaisons linéaires de gaussiennes en différents points de l'espace, autres que le noyau (Whitten 1968). De ce fait, toutes les difficultés de calcul associées à l'emploi des harmoniques sphériques sont éliminées, et l'on peut atteindre une précision arbitrairement grande en utilisant un nombre croissant de termes dans les combinaisons linéaires.

Dans nos calculs sur He^+_3 et He^+_3-He, nous avons utilisé un ensemble d'orbitales de base 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ construites selon ce principe. On peut noter que ce référentiel est beaucoup plus complet que celui que Poshusta et Zetik ont employé dans leur étude sur He^+_3 (une seule fonction 1s).

Nos fonctions 1s et 2s sont constituées par la combinaison linéaire de 3 gaussiennes, optimisées pour approcher au mieux les fonctions hydrogénoïdes :

$$\varphi \begin{pmatrix} 1s \\ 2s \end{pmatrix} = \sum_{k=1}^{3} a_k \left(\frac{2b_k}{\pi}\right)^{3/4} e^{-b_k r^2}$$

Les coefficients a_k et b_k optimaux sont donnés dans le tableau III.1.

Les fonctions $2p_{x,y,z}$ sont constituées par deux combinaisons linéaires de gaussiennes centrées en deux points symétriques du noyau sur l'axe correspondant (resp. x,y ou z)(voir schéma III.2). Soit :

$$\varphi(2p) = N^{-1}(\varphi_1 - \varphi_2) \qquad \text{avec}$$

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^{2} a_j e^{-b_j r_i^2}$$

Les distances r_1 et r_2 sont comptées à partir de chacun des centres de gaussiennes de coordonnées $\pm$ R.

Les coefficients sont aussi donnés dans le tableau III.1.

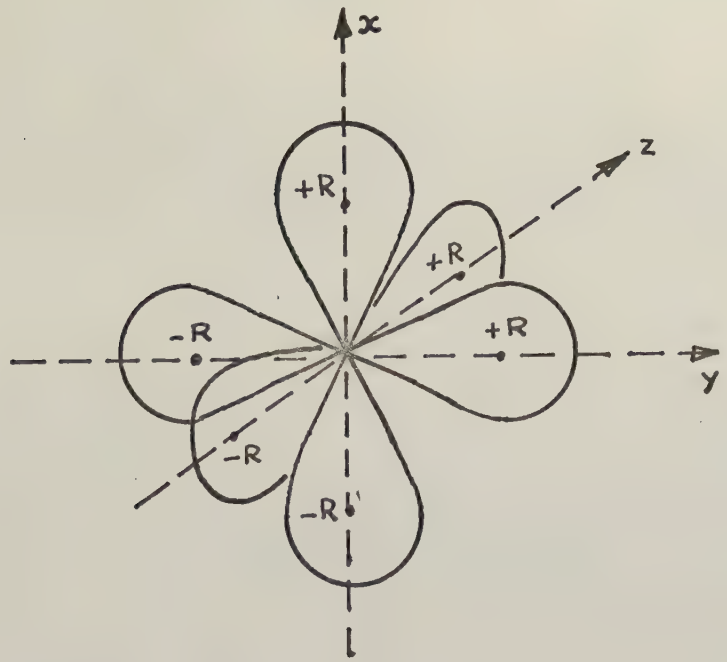
Etat	Exposants	Coefficients
1s	4.8586 21.4436 142.516	1.000 0.2338 0.0314
2s	1.3589 0.4323 0.1525	1.000 1.2242 1.000
2p	0.675 0.135	1.000 6.1483

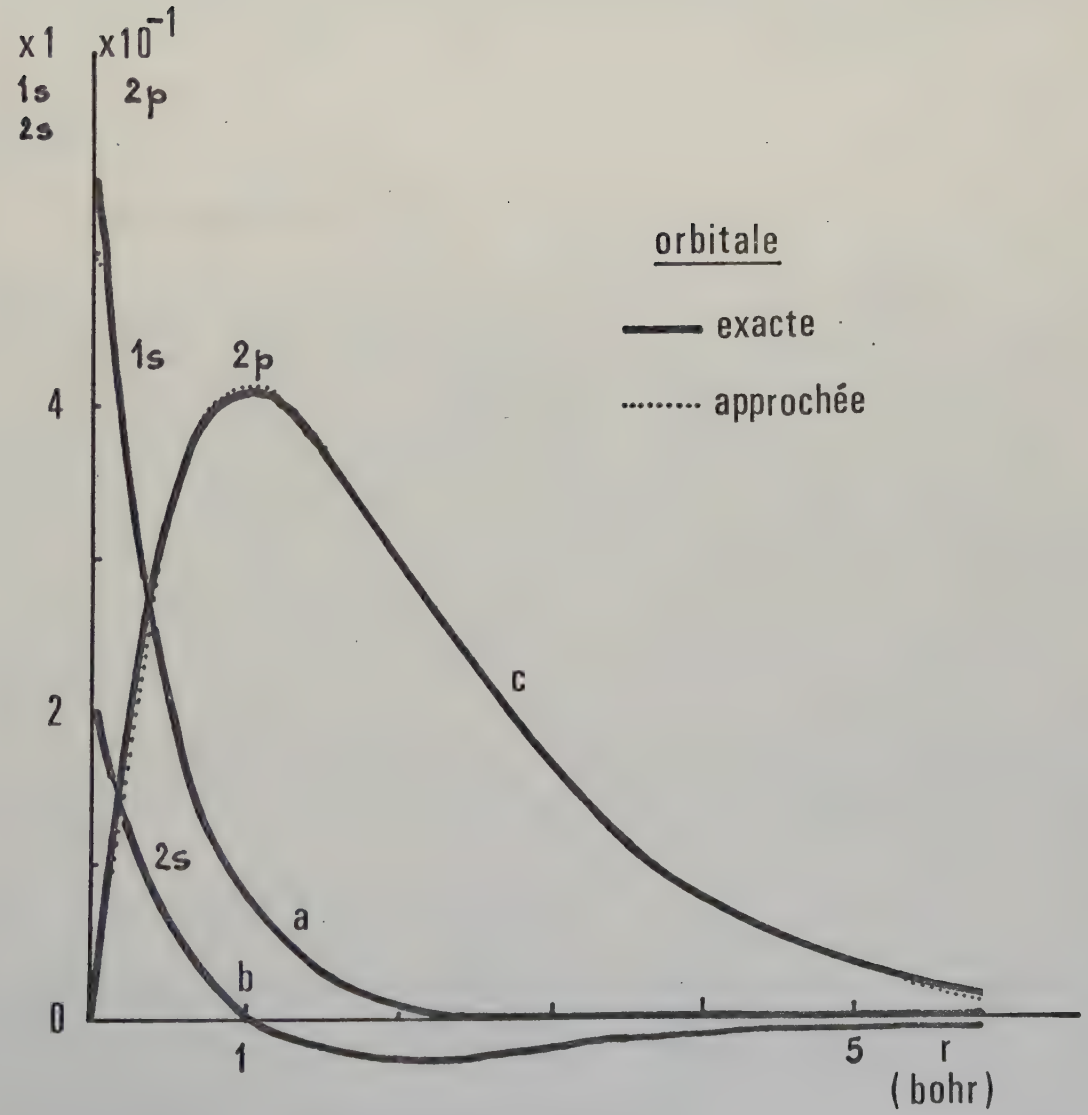
Tableau III.1 : Exposants et coefficients des orbitales

Cette approximation des fonctions d'onde hydrogénoïdes par des combinaisons de fonctions gaussiennes optimisées est remarquablement précise, comme le montrent les figures III.3a, b, et c.

Les orbitales de base ainsi définies ont ensuite été combinées en une fonction antisymétrique optimisée par la méthode SCF. Celle-ci est d'une précision suffisante (de l'ordre de 1%) dans la plupart des calculs. Toutefois, pour l'évaluation de l'énergie de dissociation D_e de He^+_3 en He^+_2 et He, qui est très faible comme on le sait, la précision doit être encore meilleure, car l'incertitude absolue de la méthode SCF précédente est de l'ordre de grandeur de D_e. Pour ce calcul, les résultats donnés par SCF ont été améliorés par un traitement d'interaction de configuration.

III. 2 : Position des centres et des lobes des états 2p.





III. 3 : Approximation des orbitales 1s, 2s et 2p par des gaussiennes.

Pour cela, nous avons déterminé toutes les orbitales moléculaires φ_e, du type précédent, correspondant à tous les états excités ("états virtuels") descriptibles par les orbitales atomiques de base. Nous avons ensuite formé une combinaison linéaire de ces configurations :

$$\Psi = \sum_e c_e \varphi_e$$

Les coefficients c_e ont été déterminés comme précédemment, en minimisant l'énergie et en normalisant Ψ à l'unité. Un certain nombre de configurations correspondant à des états d'énergie élevée (donc peu probables) n'ont pas été prises en compte, pour alléger un peu le calcul de Ψ . L'erreur de troncature qui en résulte sur l'énergie du niveau fondamental est négligeable, ainsi que nous l'avons vérifié.

Nous allons maintenant rendre compte des résultats que ces calculs nous ont donnés, pour la structure moléculaire de He^+_3 tout d'abord, puis pour l'énergie d'interaction entre He^+_3 et He.

D. Résultats :

a) Configuration de He^+_3 à l'équilibre :

Après avoir vérifié par le traitement S.C.F. que la structure linéaire symétrique était plus stable que la configuration triangulaire équilatérale (seule autre permise par la symétrie du système He^+_3), j'ai calculé par S.C.F. l'énergie totale de trois noyaux d'hélium et de cinq électrons pour différentes distances internucléaires R (cf. figure III.4a). Les résultats sont donnés dans le tableau III.5 et dans la figure III.4 . A ce niveau du calcul, susceptible d'amélioration par interaction de configuration, l'énergie minimale de He^+_3 est -7,768 u.a.H. pour R = 2,325 bohr. Après correction par la méthode C.I., ces valeurs deviennent respectivement -7,83198 u.a. H. à R = 2,330 bohr. Par comparaison avec les résultats de Poshusta et Zetik (1968) on note que la distance internucléaire d'équilibre est ici légèrement plus grande (2,33 bohr au lieu de 2,28 bohr). L'abaissement de l'énergie totale à l'équilibre (-7,832 env. au lieu de -7,083 u.a.H.) reflète, comme il fallait s'y attendre, l'amélioration apportée par l'introduction dans les fonctions de base d'orbitales 2s et 2p. Par ce calcul, la configuration linéaire de He^+_3 se trouve confirmée.

b) Constantes vibrationnelles :

La méthode S.C.F. m'a permis de calculer aussi les constantes vibrationnelles principales de He^+_3. En raison de sa forme, cet édifice moléculaire peut vibrer selon trois modes fondamentaux :

a) une extension symétrique du type A_{1g}

b) une extension antisymétrique du type A_{1u}

c) une flexion (E_{1u}) dégénérée selon les deux directions perpendiculaires à l'axe moléculaire.

J'ai calculé l'énergie totale de He^+_3 dans chacun de ces modes de vibration, en déplaçant les noyaux d'hélium selon les coordonnées R et r, décrites en figure III.4a, b,c. Les résultats sont donnés dans le tableau 5. Au voisinage de la configuration d'équilibre, l'énergie totale varie sensiblement comme le carré du déplacement, ce qui permet d'assimiler la molécule à un oscillateur linéaire à plusieurs degrés de liberté.

Pour des déplacements Δr plus importants, la variation d'énergie ΔE s'écarte de la loi quadratique et l'on définit ainsi les coefficients d'anharmonicité :

$$\Delta E = f(\Delta r)^2 - g(\Delta r)^3 \ldots$$ d'où l'énergie vibrationnelle :

$$E_v = \omega_e (n+1/2) hc - \omega_e x_e (n+1/2) hc$$

où n est le nombre vibrationnel.

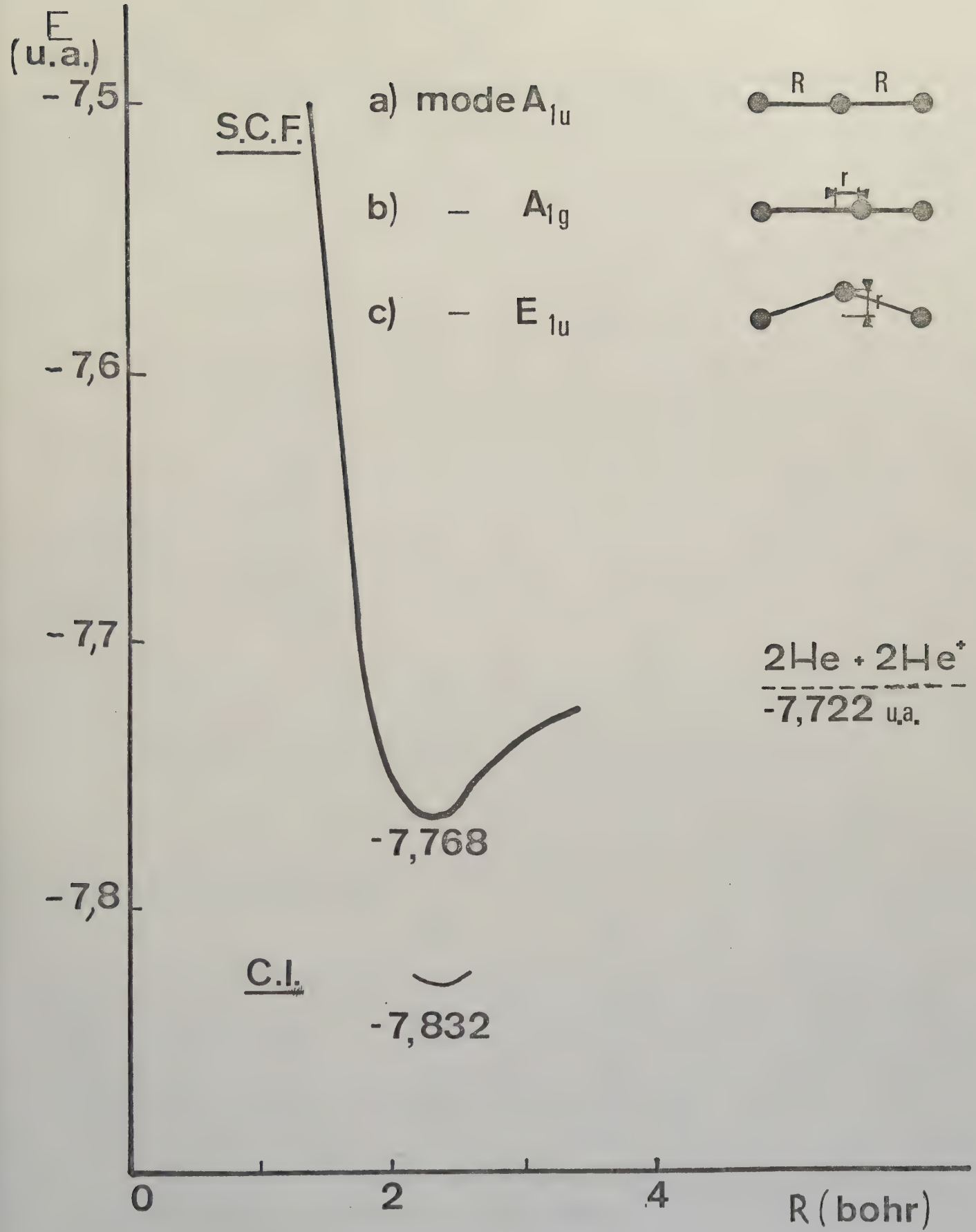
Dans le cas présent, le calcul a montré que la correction d'anharmonicité n'était justifié que pour le mode A_{1g}.

Les constantes vibrationnelles ω pour chaque mode ont donc été déduites des coefficients d'une parabole des moindres carrés adaptée aux variations de l'énergie totale en fonction des déplacements r, pour les modes A_{1u} et E_{1u}. L'anharmonicité du mode A_{1g} est décrite en première approximation par une correction cubique, elle aussi optimisée par moindres carrés. Les énergies totales, pour différentes valeurs des déplacements et les constantes vibrationnelles qui s'en déduisent sont résumées dans les tableaux III.5 et III.6 respectivement. (cf. page suivante).

Les valeurs des fréquences fondamentales ω_e sont en accord raisonnable avec les résultats de Poshusta et Zetik, sauf en ce qui concerne le mode antisymétrique. Notre valeur nous semble plus correcte, car elle vérifie assez bien la relation :

$$\frac{\omega_e(A_{1u})}{\omega_e(A_{1g})} = \sqrt{3}$$

qui existe pour une molécule idéale du type XY_2 (Herzberg 1968), alors que ce n'est pas le cas pour les valeurs rapportées par Poshusta et Zetik.



III. 4: Energie totale de He_3^+ en fonction de la distance internucléaire.

Mode symétrique		Mode antisymétrique		Mode de flexion	
R (bohr)	-E(u.a)	r(Bohr)	-E(u.a)	r(bohr)	-E(u.a)
0,7	4.863657	0.0	7.768243	0.0	7.768243
1.0	6.538786	0.01	7.768239	0.10	7.768189
1.5	7.513448	0.02	7.768229	0.20	7.768022
2.0	7.747610	0.04	7.768189		
2.05	7.754360	0.10	7.767906		
2.10	7.759507	0.20	7.766834		
2.15	7.763276				
2.20	7.765864				
2.25	7.767443				
2.30	7.768164				
2.33	7.768243				
2.40	7.767552				
2.45	7.766434				
2.50	7.764897				
2.55	7.763017				
2.60	7.760864				
2.65	7.758493				
2.80	7.750554				
3.00	7.739308				

Tableau III.5 : Energie totale de He_3^+ par la méthode S.C.F.

Fréquences fondamentales (en cm^{-1})	a)	b)	c)	a)	d)
mode symétrique	835 ± 10	1100	-	1,40	960
mode antisymétrique	1340 ± 20	1400	-	-	-
mode de flexion	330 ± 5	300	-	-	-
mode fondamental de He_2^+	1760	1645.7 a) 1660 b)			

Tableau III.6 : Constantes vibrationnelles principales de He_3^+

a) méthode S.C.F. b) Poshusta et Zetik (1968) c) mesuré
d) méthode C.I. e) Reagan et coll. (1963)

En raison du temps de calcul considérable qui eût été nécessaire il n'a pas été possible d'améliorer ces valeurs des ω_e par un calcul systématique d'interaction de configuration sur les énergies au voisinage de l'état d'équilibre. Cependant, l'exactitude de notre valeur de ω_e (A_{ig}) (éventuellement contestable par son désaccord avec Poshusta et Zetik) a pu être vérifiée en utilisant les énergies données par la méthode C.I. au voisinage du minimum. Le résultat ω_e (A_{ig}) = 960 cm-1 confirme raisonnablement la valeur déduite des énergies S.C.F.

A titre de vérification supplémentaire de la précision de nos méthodes, j'ai calculé la fréquence fondamentale de He^+_2 qui est en accord excellent (1%) avec les meilleurs calculs actuels.

c) Energie de dissociation :

On sait par la spectrométrie de masse que l'ion He^+_3 n'existe en quantité notable dans les plasmas d'hélium qu'à des températures inférieures à 100°K environ. En raison de cette fragilité vis-à-vis des collisions thermiques, on peut prévoir pour He^+_3 une énergie de dissociation D_o très faible. Patterson (1968) a mesuré une valeur de 0,17 eV (0,0062 u.a.H.) dans la réaction :

$$He^+_3 \longrightarrow He^+_2 + He$$

alors que Poshusta et Zetik calculent un D_o de 0,45 eV (valeur corrigée en 0,13 eV par Poshusta, Haugen et Zetik (1969)). Avant la présente étude de He^+_3, il n'existait pas d'autre détermination de D_o.

L'énergie de dissociation se déduit des énergies minimales E de chacun des produits de la réaction par :

$$D_e = E(He^+_3) - E(He) - E(He^+_2) \qquad (1)$$

L'énergie D_e ainsi obtenue n'est pas tout à fait égale à l'énergie de dissociation D_o mesurable. En effet, il faut tenir compte de l'énergie de point zéro (énergie vibrationnelle) que possède chacune des molécules du système. Compte tenu de cette énergie résiduelle, on obtient ici :

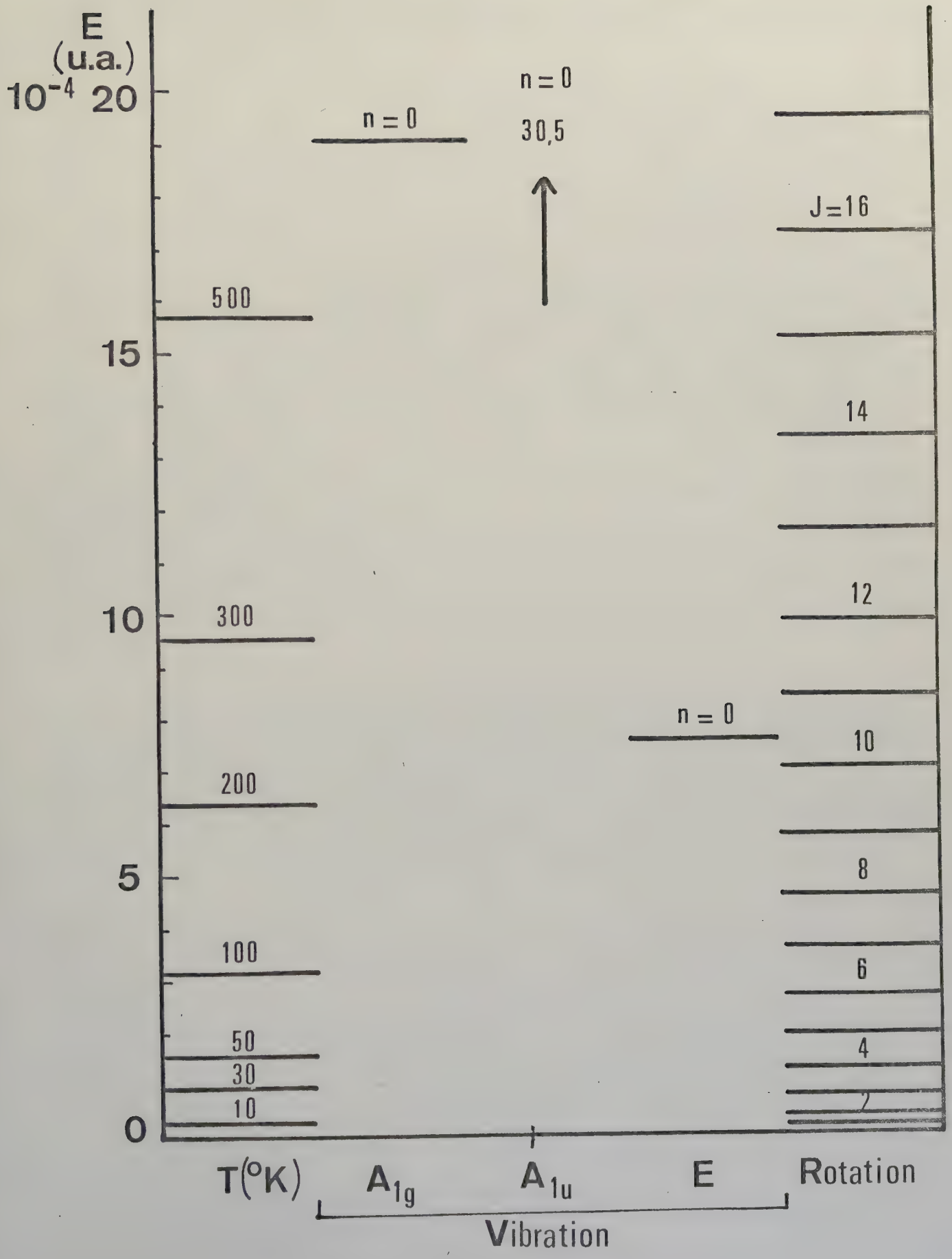
$$D_o = D_e - (V(He^+_3) - V(He^+_2) \qquad \text{où}$$

$$V(He^+_3) = \frac{1}{2} h \sum_{3 \text{ modes}} \omega_i \qquad \text{et} \qquad V(He^+_2) = \frac{1}{2} h\omega_e$$

sont les énergies vibrationnelles totales au minimum pour He^+_3 et He^+_2 respectivement. Les fréquences fondamentales étant connues d'après

$1 cm^{-1} = 4{,}56.10^{-6}$ u.a.

$E_{rot.} = 6{,}36.10^{-6} J(J+1)$ u.a.



III. 6bis: Niveaux énergétiques de He_3^+

ce qui précède, il suffit de déterminer les énergies minimales de He^+_3, He^+_2 et He, dans des traitements identiques pour garantir des précisions comparables.

La méthode S.C.F. qui donne des résultats satisfaisants en valeur relative est ici un peu trop imprécise. Nous avons donc utilisé l'interaction de configuration pour He^+_2 et He, avec les mêmes paramètres que dans le calcul C.I. de l'énergie minimale de He^+_3 (cf. 2)D). Compte tenu des énergies vibrationnelles de point zéro on obtient D_o = 0,07 eV. Ce résultat peut sembler décevant lorsqu'on le compare à la valeur mesurée par Patterson (D_o = 0,17 ± 0,03 eV). Il faut cependant garder en vue que l'un des buts du calcul est de prouver la stabilité de la structure He^+_3 vis-à-vis de sa décomposition en He^+_3 et He. La méthode d'interaction de configuration apporte ici une réponse positive (contrairement à la méthode S.C.F. trop peu précise dans ce cas particulier). Un meilleur accord entre les résultats du calcul et la mesure (en supposant que celle-ci soit exacte ...) pourrait s'obtenir par l'emploi d'une méthode encore plus précise que la nôtre, en utilisant notamment un nombre plus grand de fonctions de base. En effet, étant donné la faible énergie de liaison D_o (de l'ordre de 0,1 eV $\simeq$ 0,004 u.a.) les énergies $V(He^+_3)$ et $V(He^+_2)$ doivent approcher leur valeur exacte à la quatrième décimale, au minimum. On se rend compte alors de l'extrême précision demandée au calcul et, partant, de l'allongement rédhibitoire de sa durée, même sur un gros ordinateur, puisque le nombre de configurations croît très vite avec le nombre de fonctions de base utilisées. De ce point de vue notre méthode réalise un bon compromis dans l'alternative précision-durée du calcul. Elle confirme aussi que He^+_3, bien que stable, a une énergie de dissociation très faible.

Après cette étude de l'ion moléculaire He^+_3, j'ai déterminé par le calcul sa mobilité dans l'hélium, à différentes températures pour justifier les résultats de mesures obtenus par notre groupe de recherches et d'autres expérimentateurs. Pour cela, il m'a fallu tout d'abord calculer le potentiel d'interaction entre un ion He^+_3 et un atome d'hélium, puis en déduire son coefficient de diffusion par les méthodes décrites dans le premier chapitre ; le détail des calculs et les résultats obtenus sont exposés dans ce qui suit.

---

3. ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE He^+_3 ET He

A. Définitions

a) Energie d'interaction

L'énergie d'interaction E_i de deux ou plusieurs particules dans une configuration donnée est égale, par définition, à l'énergie totale du système E_t, diminuée de la somme des énergies propres de chaque particule, Ep_j, soit :

$$E_i = E_t - \sum_j Ep_j$$

Cette énergie d'interaction est égale à zéro quand toutes les particules sont séparées par des distances infiniment grandes.

Lorsque chacune des particules interagissentes possède la symétrie sphérique, tant par sa géométrie que par ses propriétés électriques, l'énergie d'interaction ne dépend que de l'éloignement des centres $r_{ij} = |\vec{r_i} - \vec{r_j}|$ et la dynamique du système est entièrement décrite par un potentiel V qui n'est fonction que des distances interparticulaires. Dans le cas de deux particules, V se réduit alors à un potentiel central, dans le système du centre de masse.

Cependant, dans la plupart des cas réels, la symétrie sphérique pour chacune des particules est une propriété relativement rare. En particulier, l'ion triatomique He^+_3 qui nous intéresse ici ne la possède pas puisque sa géométrie est linéaire, avec une distance a = 2.33 bohr entre atomes d'hélium adjacents. En toute rigueur, pour décrire parfaitement l'interaction entre He^+_3 et He (qui gouverne la mobilité ionique), il faudrait introduire des coordonnées angulaires supplémentaires θ et φ qui traduiraient l'orientation relative de l'axe moléculaire de He^+_3 et de la ligne des centres de particules. Le traitement théorique rigoureux de l'interaction deviendrait alors extrêmement complexe en raison du grand nombre de trajectoires de collision possibles entre un "ellipsoïde" et une particule sphérique. Dans notre cas, ainsi que nous le verrons plus loin, il semble qu'une approche simplifiée de la dynamique de la collision He^+_3-He, conduise cependant à des résultats très acceptables pour la mobilité. Nous allons auparavant justifier les expressions analytiques que nous avons employées pour le potentiel d'interaction entre He^+_3 et He en rappelant quelles sont les principales composantes des forces intermoléculaires.

b) Les forces intermoléculaires

Les systèmes atomiques ou moléculaires interagissent par un ensemble de forces, dans lequel on distingue deux contributions :

l'une, qui ne prend de valeurs importantes qu'aux faibles distances de séparation et qui est responsable des forces de valence ; l'autre qui subsiste seule aux grandes distances de séparation et qui résulte principalement de l'interaction des distributions de charges en mouvement autour des noyaux de chaque molécule. Pour un même système moléculaire, l'importance relative de ces forces varie selon le niveau d'excitation. Nous supposerons ici que les particules sont toutes deux dans leur état vibrationnel fondamental, ce qui est parfaitement justifié étant donné les faibles températures que nous considérons (voir figure III.11).

Le potentiel à courte distance, dont dérivent les forces de valence apparaît quand les molécules en interaction se rapprochent suffisamment pour que se recouvrent partiellement leurs nuages électroniques. C'est un potentiel répulsif, directionnel ("stérique") caractéristique d'un système moléculaire. On ne peut le décrire que par un calcul quantique sur les distributions de charges. De ce fait, il n'est pas régi par une expression analytique simple. Toutefois dans un grand nombre de système (tel que He^+_3-He), une variation exponentielle du type

$$V_{(val)} = b\, e^{-a\, r}$$

décrit assez bien cette répulsion, tant que la distance r n'est pas trop faible. Pour d'autres systèmes, il est plus commode d'utiliser un terme en r^{-n}, où $n \geqslant 8$. La valeur n = 12, qui conduit à des simplifications dans les calculs, est utilisée par exemple dans le potentiel de Lennard-Jones.

Lorsque les particules sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, il n'y a plus de recouvrement appréciable des nuages électroniques et les forces de valence deviennent négligeables. Les électrons de chaque molécule (ainsi que les noyaux, dans une moindre mesure) continuent cependant à interagir en tant que distribution de charges mobiles. L'énergie potentielle qui en résulte peut se décomposer en trois contributions, dont deux, purement électrostatiques résultent de l'interaction des moments multipolaires(charges, dipôles etc..) permanents et induits,respectivement. La troisième contribution au potentiel à grande distance est l'énergie de dispersion, dont dérivent les forces de London - Van der Waals. Son calcul s'effectue par la mécanique quantique, mais peut s'interpréter en termes classiques comme l'interaction de dipôles instantanés induits réciproquement dans chaque molécule.

Une caractéristique commune à ces trois composantes du potentiel à grande distance est de varier en raison des puissances inverses de la distance de séparation. Cette propriété est bien connue pour les potentiels d'interaction électrostatique, qui vérifient l'équation de Laplace. Bien que n'obéissant pas dans le cas général à cette équation, l'énergie de dispersion, peut cependant se développer en r^{-n}, où n est pair,supérieur ou égal à 6. Les forces de Van der Waals qui varient en r^{-7} dérivent de la partie principale de l'énergie de dispersion.

Nous ne parlerons pas d'un autre type de forces, les forces d'échange, qui apparaissent entre particules de même configuration nucléaire puisqu'un ion moléculaire dans son gaz d'origine s'y comporte(d'après Dalgarno, 1958) comme un ion étranger.

B. Calcul de l'énergie d'interaction du système He_3^+-He

a) Calcul de l'énergie totale

Au moyen d'un calcul de champ "self-consistent" (SCF) tout à fait comparable à celui qui a été utilisé pour étudier la structure de He^+_3, j'ai d'abord déterminé l'énergie totale d'un système composé d'un ion He^+_3, dans son état vibrationnel fondamental, et d'un atome d'hélium, dans les configurations schématisées en figure (III.7). Les résultats sont résumés dans les tableaux III.8 a, b et c. La méthode utilisée est d'une précision raisonnable ($\simeq$ 5%) dans tous les cas où la distance entre les centres de He^+_3 et He n'est pas trop grande, (égale ou inférieure ici à environ 6 bohr). Au-delà de cette distance, les itérations du calcul convergent très lentement et conduisent à des résultats de plus en plus incertains quand r augmente. Pour cette raison, la méthode SCF ne permet pas d'obtenir avec une précision suffisante l'énergie "asymptotique" $\sum Ej$ du système He^+_3-He, dont est déduite l'énergie d'interaction Ei. Cela n'est pas trop gênant dans le cas présent puisqu'à grande distance, il ne subsiste que le potentiel charge-dipôle induit qui est exactement connu. On sait que celui-ci est égal à

$$\frac{-e^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\,\frac{\alpha}{2r^4} \quad \text{en unités MKSA}$$

où e est la charge de l'ion, r la distance de séparation supposée grande devant les dimensions des molécules, et α est la polarisabilité de l'hélium. Cette constante est directement reliée à la constante diélectrique relative ε_r de l'hélium par la formule de Clausius-Mosotti :

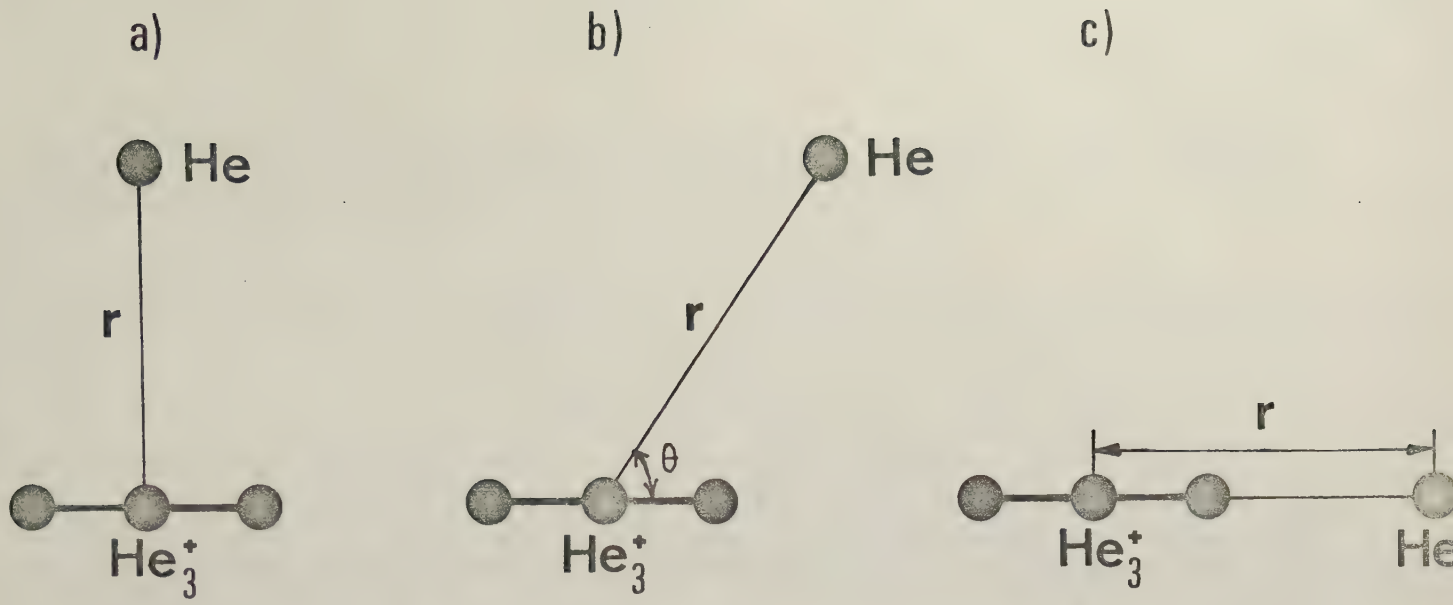
$$\alpha = \frac{3}{4\pi}\,\frac{M}{Nd}\,\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \simeq \frac{1}{4\pi}\,\frac{M}{nd}\,(\varepsilon_r - 1)$$

où M/d est le volume molaire (22400 cm^3) du gaz et N le nombre d'Avogadro. Pour l'hélium une détermination récente de (ε_r-1) par Maryott et Buckley (1968) du N.B.S. conduit à un potentiel à grande distance égal à :

$$V(r) = -\frac{0.65}{r^4}$$

dans un système d'unités où les énergies sont exprimées en unités atomiques de Hartree (1 u.a.h = 27,21 eV) et les distances en bohr (1 bohr = 0,529 10^{-10} m).

Ce potentiel de polarisation induite constitue la partie principale de l'interaction à grande distance. La précision du calcul SCF ne permet pas de déterminer les contributions en 1/r6, 1/r8 etc.



III. 7: Configurations d'approche entre He_3^+ et He.

r (bohr)	$-E_t$ (u,a)
1,00	10,073173
1,50	10,470184
1,75	10,528784
2,00	10,561639
2,25	10,583789
2,50	10,599438
2,75	10,610334
3,00	10,617709
3,25	10,622550
3,50	10,625623
3,75	10,627500
4,00	10,628594
4,50	10,629491

r	$-E_t$
$\theta = \pi/4$	
1,00	10,305072
2,00	10,530808
3,00	10,615320
4,00	10,625132
$\theta = \text{Arctg } 1/3$	
3,16	10,304073
3,95	10,562652
6,32	10,623291
7,90	10,625609

r	$-E_t$
3,00	9,169452
4,00	10,531526
4,25	10,571380
4,50	10,592693
4,75	10,604651
5,00	10,611517
5,50	10,618167
6,00	10,621272
6,50	10,623201
7,00	10,624481

III. 8: Energie totale dans chaque configuration.

de l'énergie de dispersion. De toute façon, celles-ci sont faibles devant le terme de polarisation et on ne commet pas d'erreur importante en les omettant.

Pour la partie répulsive du potentiel, une loi exponentielle du type :

$$V(r) = a\, e^{-\beta r}$$

s'est montrée beaucoup mieux adaptée qu'un terme en r^{-12} qui donne une répulsion trop brutale. Les énergies totales du système He^+_3-He calculées par SCF dans les différentes configurations ont donc été approchées au mieux par une méthode de moindres carrés avec une expression de la forme :

$$E_t(r,\theta) = a(\theta)\, e^{-\beta(\theta) r} - \frac{0,65}{r^4} + c$$

où $a(\theta)$, $\beta(\theta)$ et C sont les paramètres à optimiser. La variable θ est l'angle formé par l'axe moléculaire de He^+_3 et la ligne des centres de He^+_3 et He. La symétrie du système He^+_3-He étant cylindrique autour de l'axe moléculaire la coordonnée azimutale φ n'intervient pas.

L'énergie d'interaction a été déduite de l'énergie totale par une méthode que nous décrivons maintenant ; elle consiste à calculer les paramètres $a(\theta)$, β et C en minimisant l'écart des points calculés par rapport à la loi analytique donnée précédemment.

b) Calcul des coefficients du potentiel d'interaction

Pour chaque valeur θ_o de l'angle θ, l'énergie totale E du système n'est une fonction que de r, distance des centres. Les coefficients $a(\theta_o)$, $\beta(\theta_o)$ et C optimaux sont ceux qui minimisent, pour l'ensemble des valeurs de r, l'écart ε entre l'énergie effectivelent calculée E_i et celle qui est donnée par l'expression analytique $E(r_i)$; l'écart ε est égal à :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} \left[E_i - E(r_i)\right]^2 = \sum_{i=1}^{N} \left[E_i - a e^{-\beta r_i} + \frac{0,65}{r_i^4} - c\right]^2$$

N étant le nombre de points calculés. Les coefficients optimaux désignés par l'indice o sont tels que :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_o} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta_o} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_o} = 0$$

Une détermination par le calcul de ces 3 paramètres à partir de ε est en principe possible, mais est ici très compliquée en raison de l'expression "mixte" du potentiel qui comprend une exponentielle et des puissances de r. Le calcul devient considérablement

plus simple si le coefficient c_o est connu. On est alors conduit à déterminer l'exponentielle passant au mieux par les N points de coordonnées r_i et $E_i + 0{,}65/r_i^4 - c_o$.

Si ces points sont représentés dans un diagramme semi-logarithmique, les coefficients a_o et β_o se déduisent respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite des moindres carrés tracée sur les N points. L'erreur résiduelle étant une fonction de c_o on fait varier celui-ci jusqu'à obtenir le meilleur accord, c'est-à-dire un minimum minimorum de ε. Cette procédure de calcul peut sembler fastidieuse, mais en fait elle est très bien adaptée à un traitement par ordinateur. Un programme simple conduit alors rapidement aux 3 valeurs optimales a_o, β_o et c_o, dont on déduit l'énergie d'interaction.

Les résultats obtenus pour 4 valeurs différentes de θ sont résumés dans le tableau suivant. (III.9a).

θ	a (u.a)	β (bohr^{-1})	c (u.a)
0	31,5 ± 2,6	1,50 ± 0,1	-10,6250
Arctg 1/3	23,9 ± 2,3	1,45 ± 0,1	-10,6257
π/4	7,3 ± 1	2,00 ± 0,2	-10,6250
π/2	3,7 ± 0,2	1,75 ± 0,1	-10,6293

a)

θ	a	β	c
0	185 ± 20	1,75	-10,6247
Arctg 1/3	105 ± 10	"	-10,6250
π/4	4,6 ± 0,6	"	-10,6270
π/2	3,7 ± 0,2	"	-10,6293

b)

La dispersion sur les coefficients correspond aux différents résultats obtenus en modifiant de façon arbitraire l'échantillonnage des valeurs de l'énergie sur lesquelles est appliquée la méthode des moindres carrés. Compte tenu de la dispersion sur les résultats, nous pouvons admettre que β est une fonction faiblement variable de θ. En première approximation, nous avons supposé que β était constant, égal à 1,75 (à 10% près en moyenne). Cela simplifie considérablement la suite des calculs en reportant la dépendance angulaire du potentiel dans le seul coefficient a, d'amplitude de l'exponentielle du

terme répulsif, soit :

$$V(r,0) = a(\theta)\, e^{-1,75\, r} - 0,65\, r^{-4}$$

où V est en u.a.h et r en bohrs.

Nous avons cherché une expression analytique simple pour $a(\theta)$ qui soit en accord raisonnable avec les valeurs recalculées par moindres carrés avec $\beta = 1,75 \pm 0,20$ (tableau III.9 b)

Puisque l'amplitude $a(\theta)$ est une fonction paire de θ, on peut la développer suivant les puissances de $\cos(\theta)$ ou sur la base des polynômes de Legendre par exemple. Compte tenu du nombre de points intermédiaires réduit, il serait d'une précision illusoire de poursuivre ce développement au-delà de deux termes. Par approximations successives, j'ai obtenu la loi d'interpolation suivante (figure III.10) :

$$a(\theta) = 3.7\ (1+50\ \cos^6(\theta))$$

Cette expression conduit à une forme analytique simple pour le potentiel d'interaction entre He_3^+ et He

$$V(r,0) = 3,7\ (1+50\ \cos^6\theta)\ e^{-1,75\, r} - 0,65\, r^{-4}$$

dans notre système d'unités.

Afin de pouvoir poursuivre le calcul de la mobilité de He_3^+ dans l'hélium, il est nécessaire d'introduire maintenant un potentiel central effectif d'interaction.

C. Potentiel effectif d'interaction

C'est,par définition, le potentiel central (isotrope) V(r) qui conduit à un même coefficient de transport macroscopique (mobilité, par exemple) que le potentiel réel, anisotrope $V(r,\theta)$. Dans ce sens, il peut être considéré comme une certaine moyenne de $V(r,\theta)$ sur toutes les orientations possibles. La notion de potentiel effectif est uniquement justifiée par l'inextricable complication du traitement analytique exact des collisions anisotropes (Arthurs et Dalgarno 1960), qui doit notamment prendre en compte les transferts d'énergie rotationnelle dus à la particule asphérique (Fremerey et Toennies 1971). Ceux-ci introduisent des irrégularités importantes, mais relativement localisées, dans la section efficace différentielle de collision. L'idée sous-jacente dans l'introduction du potentiel effectif est qu'au niveau des sections efficaces totales observées (telle la section efficace de diffusion, qui régit la mobilité) ces irrégularités se trouvent "nivelées" par différents processus tels que la répartition statistique de toutes les configurations collisionnelles,

ou la résolution nécessairement limitée de l'appareillage de mesure. C'est ainsi que pour la mobilité d'ions non sphériques toutes les études expérimentales en fonction de la température par exemple (Patterson 1968) n'ont pas mis en évidence d'accident notable dans ses variations. Pour cette raison au moins, on peut admettre que les effets "microscopiques" de l'anisotropie des collisions ion-neutres ne se retrouvent que très atténués au niveau de l'observation de la mobilité et justifient ainsi la notion de potentiel central "équivalent".

Malgré son grand intérêt pratique, le potentiel effectif est d'application limitée car il n'est pas possible de l'obtenir par une formule générale de moyenne à partir du potentiel réel anisotrope. Plusieurs expressions ont cependant été proposées ; par exemple, Keesom (1921) définit, sur des arguments thermodynamiques, le potentiel effectif comme une moyenne pondérée par le facteur de Boltzmann

$$\overline{V(r)} = \frac{\int_{\Omega ion} V(r,\theta)\, e^{-\frac{V(r,\theta)}{kT}}\, d\Omega_{ion}}{\int_{\Omega ion} e^{-\frac{V(r,\theta)}{kT}}\, d\Omega_{ion}}$$

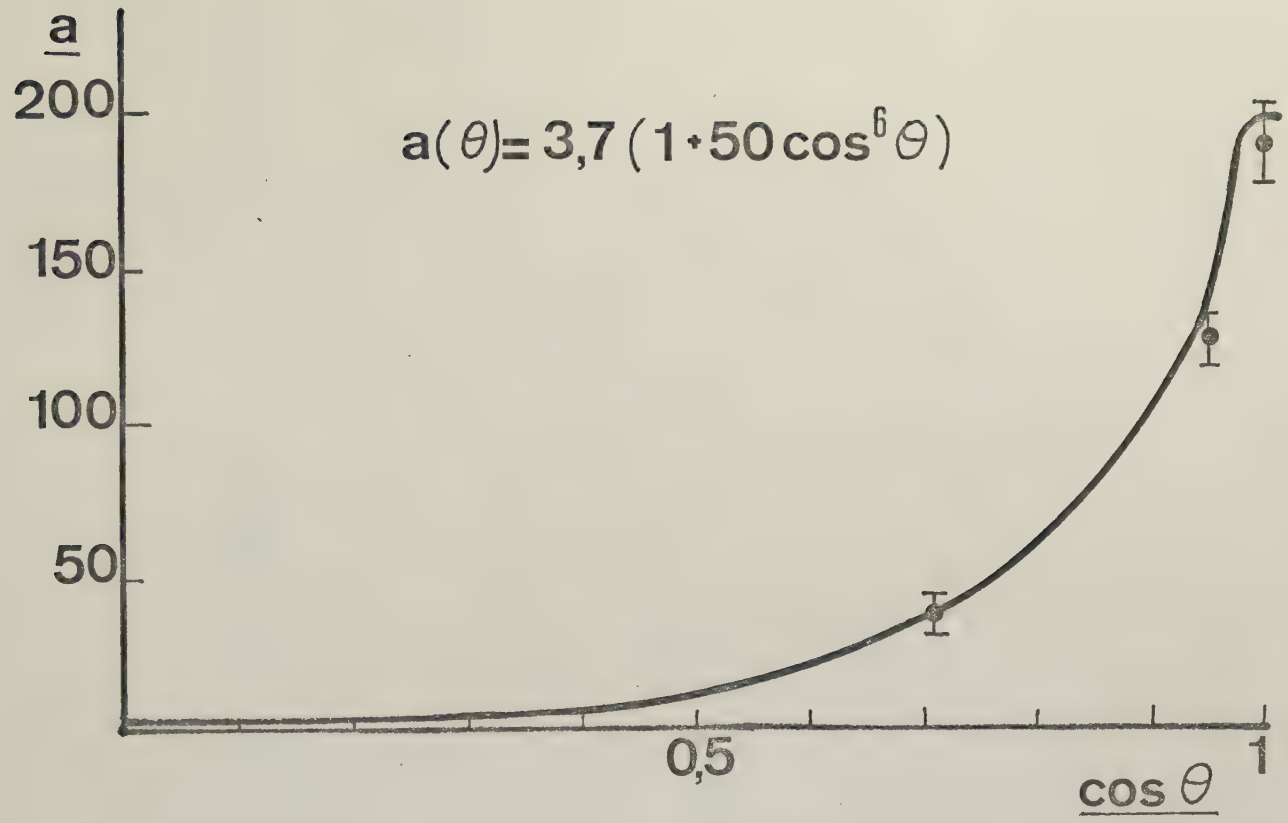
Toutefois, cette formule se montre assez fréquemment en défaut lors desvérifications expérimentales (Vieillard -Baron 1972), ou ici pour le calcul de la mobilité de He^+_3, comme nous le montrons dans l'annexe II. Elle donne en effet à la mobilité une dépendance trop forte vis-à-vis de la température, due principalement à la trop courte portée de la partie répulsive du potentiel de Keesom.

Des formules plus simples donnent dans certains cas des résultats très satisfaisants. C'est ainsi que Geltman (1953) obtient la mobilité de He^+_2 (ion asphérique comme He^+_3) dans l'hélium, en bon accord avec l'expérience , à partir d'un potentiel effectif qui est une moyenne géométrique entre les deux variations extrêmes de l'énergie d'interaction (approche perpendiculaire et approche axiale).

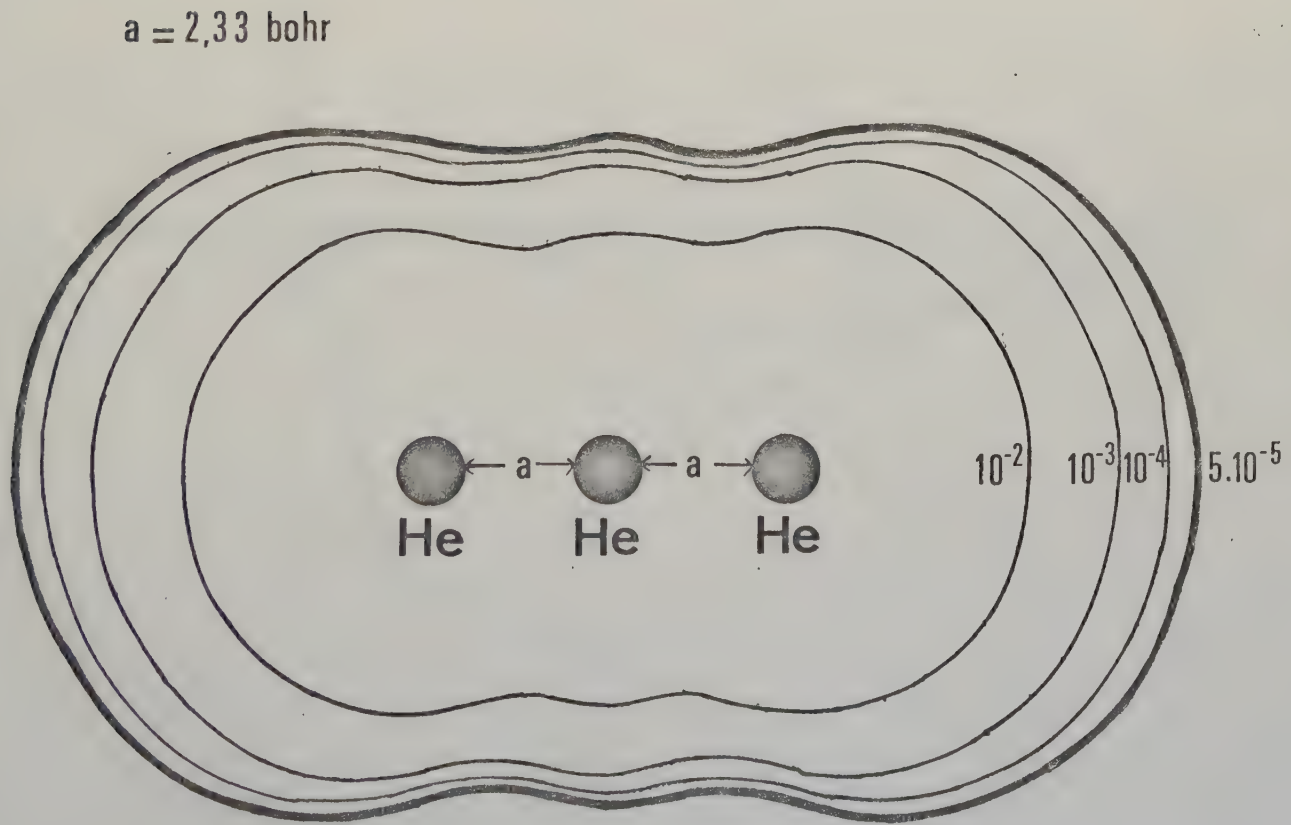
Pour décrire la mobilité de l'ion triatomique He_3^+ dans l'hélium, nous proposons un potentiel effectif obtenu par une méthode qui nous paraît moins arbitraire que les précédentes, en ce sens que la moyenne qu'elle implique pour le potentiel a un sens physique simple.

Considérons en effet les surfaces d'égale énergie de répulsion pour le système He^+_3-He, dont les sections par un plan contenant l'axe moléculaire de He^+_3 sont représentées en figure III.11. Ce sont des surfaces de révolution autour de cet axe, symétriques par rapport à un plan (perpendiculaire à l'axe moléculaire) contenant l'atome d'hélium central de He^+_3. Ces surfaces et leurs sections méridiennes ont été calculées à l'aide de la loi de variation précédemment obtenue pour $a(\theta)$. Il est clair que la distance moyenne d'approche d'un atome d'hélium thermique d'énergie E est le rayon r de la sphère de volume équivalent à l'équipotentielle E. En effet, soit $r(\theta, \varphi)$ l'équation de celle-ci ; la distance moyenne d'approche de l'atome incident est :

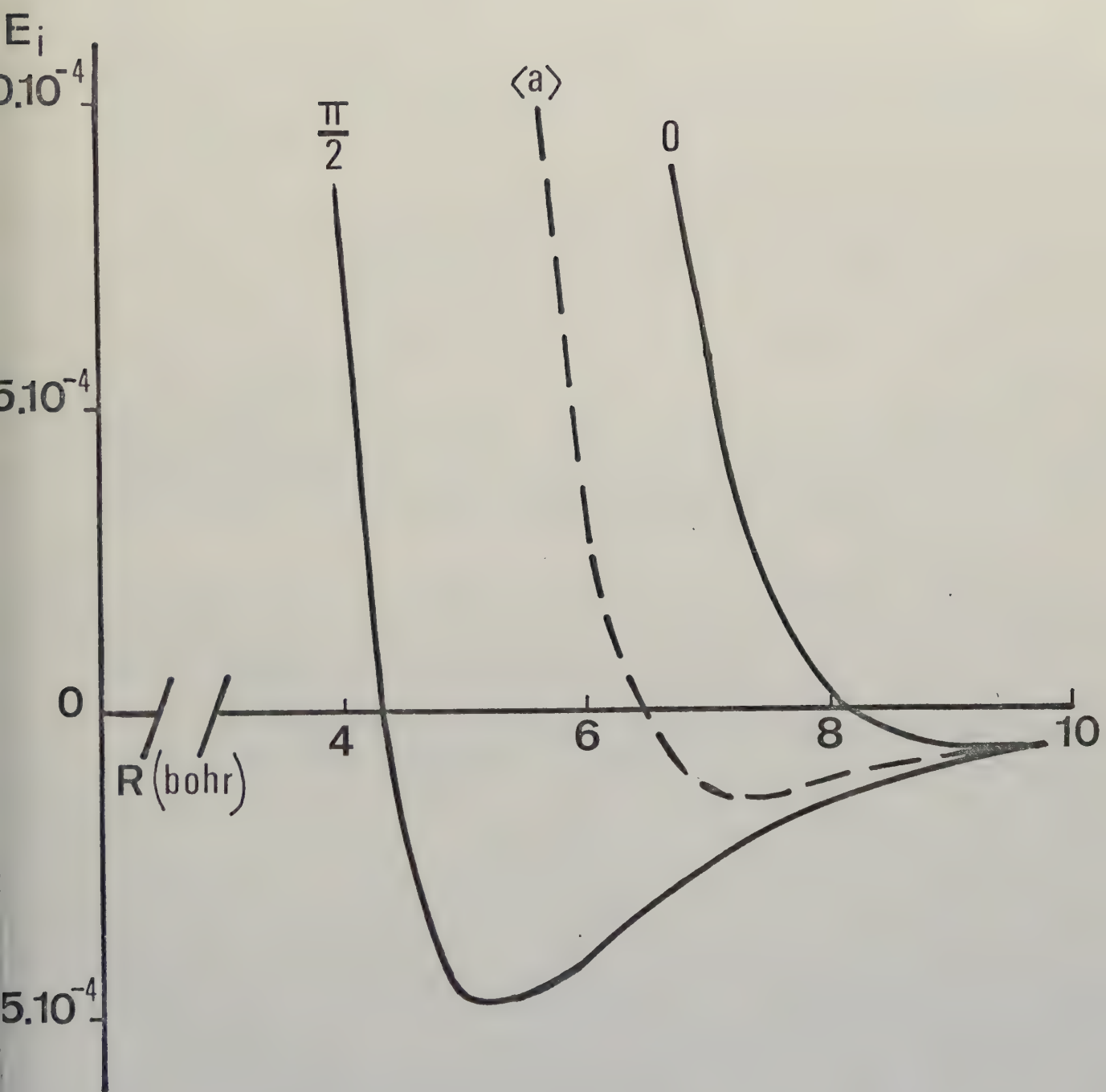
$$\langle r \rangle = \frac{\int_\Omega r(\theta,\varphi)\, d\Omega}{\int_\Omega d\Omega} \equiv r_0$$



III. 10: Interpolation des amplitudes a(0)



III. 11: Courbes isoénergétiques de He_3^+ - He.



III. 12 : Potentiel effectif de l'interaction entre He_3^+ et He .

où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide centré sur l'origine de θ et φ. La donnée simultanée de E et de r_o définit univoquement une amplitude $\langle a \rangle$ telle que

$$E = \langle a \rangle \; e^{-1,75\, r_o} - c\, r_o^{-4}$$

Cette amplitude est celle que nous avons choisie pour le potentiel effectif de l'interaction entre He^+_3 et He. Comme les équipotentielles ne sont pas rigoureusement homothétiques, la valeur moyenne $\langle a \rangle$ est une fonction lentement décroissante de E, comme le montre le tableau suivant :

E (u.a)	10^{-3}	5.10^{-4}	10^{-4}
$\langle a \rangle$	26	31	33

Les énergies ont été choisies dans le domaine thermique (kT (u.a) = 3,17 10^{-6} T(°K), dans notre système d'unités). Le volume de la sphère équivalente à une équipotentielle a été calculé par intégration numérique. Dans l'intervalle 300°K-4°K, la valeur moyenne de $\langle a \rangle$ est 30 ± 5 u.a. D'où le potentiel effectif :

$$V(r) = 30\, e^{-1,75\, r} - 0,65\, r^{-4} \quad \text{u.a}$$

qui est représenté en figure III.12.

A partir de ce potentiel, nous avons calculé la mobilité de l'ion triatomique He^+_3 dans l'hélium.

D. Calcul de la mobilité de He_3^+ dans He

a) Principe du calcul

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, la mobilité se déduit du potentiel d'interaction interparticulaire par un cheminement complexe dont je rappelle brièvement les étapes essentielles.

La mobilité μ est reliée au coefficient de diffusion D_{12} d'une particule 1 dans un gaz d'espèce 2 par la formule :

$$\mu = \frac{e\, D_{12}}{kT}$$

où e est la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Le coefficient de diffusion D_{12} s'exprime en fonction des denités n_1 et n_2 de particules 1 et 2, et de la masse réduite M du système par la formule de Chapman-Enskog :

$$D_{12} = \frac{3\sqrt{\pi}}{16\,(n_1+n_2)} \left(\frac{2kT}{M}\right)^{7/2} \frac{1+\varepsilon_0}{P_{12}}$$

Dans la plupart des cas, cette formule se simplifie en négligeant n_1 (densité ionique) devant n_2 (densité de neutres) et en ne tenant pas compte, en première approximation du terme correctif ε_0, qui est très petit devant 1 comme nous l'avons montré.

La quantité P_{12} est une moyenne pondérée sur les vitesses relatives v de la section efficace pour l'échange de quantité de mouvement $Q_d(v)$:

$$P_{12} = 2\int_0^\infty Q_d(v)\, v^5\, e^{-\left(\frac{Mv^2}{kT}\right)} dv$$

Si la collision des particules 1 et 2 est décrite par le formalisme de la mécanique classique, la quantité $Q_d(v)$, appelée aussi section efficace de diffusion, est reliée directement à l'angle de déviation θ et au paramètre d'impact b. On a alors :

$$Q_d(v) = 2\pi \int_0^\infty (1-\cos\theta)\, b(\theta)\, db$$

Cette description en termes de θ et b est utilisable quand les longueurs d'onde de de Broglie associées aux particules sont négligeables devant les dimensions caractéristiques du potentiel

ou des particules en présence. Lorsque la masse de celles-ci est faible, comme c'est le cas ici, cette condition n'est raisonnablement réalisée qu'à des températures supérieures à une centaine de degrés Kelvin environ. Puisque nous voulons connaître la mobilité de He^+_3 jusqu'à 4°K environ, il est nécessaire de calculer la section efficace de diffusion par les méthodes de la mécanique quantique.

On a alors :

$$Q_d = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell+1) \sin^2(\eta_\ell - \eta_{\ell+1})$$

Dans cette formule, k est le vecteur d'onde défini par :

$$K = \frac{2\pi M v}{h}$$ h : constante de Planck

Les quantités η_ℓ et $\eta_{\ell+1}$ sont les déphasages, d'ordres ℓ et $\ell+1$ respectivement, associés au potentiel d'interaction V(r).

Le calcul de la mobilité repose donc en fait sur la connaissance de ces déphasages. Après avoir rappelé leur définition, je déterminerai leurs valeurs pour le potentiel effectif d'interaction du système He^+_3-He.

b) Calcul des déphasages

Définitions

Dans le formalisme quantique, la collision de deux particules peut se décrire au moyen de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$-ih \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{h^2}{2m_1} \nabla_1^2 \Psi + \frac{h^2}{2m_2} \nabla_2^2 \Psi - V(\vec{R_1}, \vec{R_2}) \Psi$$

où $m_{1,2}$ et $\vec{R}_{1,2}$ sont les masses et les vecteurs-position des particules 1 et 2 respectivement, V le potentiel d'interaction et Ψ la fonction d'onde totale du système. Celle-ci est directement reliée à la probabilité $P = |\Psi(R_1, R_2, t)|^2 \, d\tau_1 . d\tau_2$ de trouver à l'instant t la particule 1 dans l'élément de volume $d\tau_1$, autour de R_1 et la particule 2 dans $d\tau_2$ autour de R_2. Les opérateurs, $\nabla^2_{1,2}$ sont les laplaciens calculés sur les coordonnées de chacune des particules.

Si l'on choisit comme référentiel le système du centre de masse des deux particules, défini par sa position $\vec{R}$, on montre aisément que le mouvement se sépare en deux composantes ; l'une qui est

le mouvement du centre de masse seul, l'autre étant le mouvement relatif. Les équations correspondantes sont :

$$-i\hbar \frac{\partial g(\vec{R},t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \nabla^2 g(\vec{R},t) \qquad (1)$$

$$-i\hbar \frac{\partial f(\vec{R},t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 f(\vec{r},t) - V(\vec{r}) f(\vec{r},t) \qquad (2)$$

La variable r est la position relative des particules :

$$\vec{r} = \vec{R_1} - \vec{R_2}$$

et M est la masse réduite du système :

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

Les fonctions d'ondes $f(\vec{r},t)$ et $g(\vec{R},t)$ sont reliées à la fonction d'onde totale $\Psi(r, R, t)$ par :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = f(\vec{r}, t)\ \ g(\vec{R}, t)$$

La solution de l'équation du mouvement du centre de masse est une onde plane, indéfinie, associée à une particule fictive de masse $M_t = m_1+m_2$. C'est la traduction d'un mouvement d'entraînement rectiligne et uniforme de tout le système.

La description de la collision est donc en fait contenue dans l'équation (2). L'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à (2) s'écrit (si V ne dépend que de la distance r) :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2M}{\hbar^2}\left[E - V(r)\right]\Psi = 0 \qquad (3)$$

où E est l'énergie totale du système, égale à $1/2\ Mv_o^2$ si v_o est la vitesse relative d'approche à l'infini, et ψ la partie indépendante du temps de f(r, t). L'équation (3) s'écrit plus simplement en termes du vecteur d'onde $k = \sqrt{2ME/\hbar}$ et du potentiel réduit $U(r) = \frac{2M\,V(r)}{h^2}$.

On a alors :

$$\nabla^2\psi + \frac{2M}{\hbar^2}\left[k^2 - U(r)\right]\psi = 0$$

En coordonnées sphériques (r, θ, φ) cette équation est séparable. La variable φ n'intervient pas dans un grand nombre de cas. La solution générale pour ψ est donc :

$$\psi(r,\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_\ell P_\ell(\cos\theta) \frac{G_\ell(r)}{r}$$

où les fonctions $P_\ell(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre d'ordre ℓ et où les fonctions $G_\ell(r)$ sont les solutions de l'équation radiale :

$$\frac{d^2G}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]G = 0$$

En dernière analyse, c'est cette équation qui particularise une collision donnée, puisque c'est la seule à contenir le potentiel U(r), contrairement à l'équation en θ.

Pour des potentiels réels, l'équation radiale n'est en général pas intégrable analytiquement. On doit recourir à des méthodes numériques (telle celle de Numerov, décrite plus loin) pour en déduire par exemple les déphasages η_ℓ. Ceux-ci sont définis par la condition que la solution asymptotique de l'équation radiale, quand r tend vers l'infini soit :

$$G(r) \sim \frac{1}{k} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \eta_\ell\right)$$

La connaissance des déphasages η_ℓ pour un potentiel donné permet de calculer la section efficace différentielle de collision, et partant, les autres sections efficaces (de diffusion en particulier). La section efficace différentielle $I(\theta)$ est définie à partir de la probabilité P de trouver la particule 1 par exemple (considérée comme particule "diffusée") dans l'élément d'espace $d\Omega_{CM}$ au voisinage de la direction θ.

Si l'on distingue dans la fonction d'onde ψ du système la contribution avant diffusion ψ_{inc} et la contribution de diffusion ψ_{dif}, on a, à grande distance du point de plus courte approche :

$$\psi = \psi_{inc} + \psi_{dif} \approx e^{ikx} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$$

où x est la position, comptée selon la direction de la vitesse à l'infini v_o, et $f(\theta)$ l'amplitude de diffusion. D'après l'interprétation physique de la fonction d'onde, en termes de probabilité de présence, on a :

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2$$

En utilisant un développement en ondes sphériques de l'onde plane e^{ikx} :

$$e^{ikx} \simeq \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr} \qquad \text{(pour r grand)}$$

et en comparant à la forme asymptotique de ψ exprimée au moyen des déphasages η_l, on obtient :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\left(e^{i2\eta_l} - 1\right) P_l(\cos\theta)$$

La section efficace de diffusion Q_d s'en déduit par la relation de définition :

$$Q_d = \int_{\Omega} I(\theta)(1-\cos\theta)\, d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi} |f(\theta)|^2 (1-\cos\theta) \sin\theta\, d\theta$$

On obtient, après un calcul long, mais sans difficulté :

$$Q_d = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l - \eta_{l+1})$$

C'est cette formule que nous utiliserons.

Méthodes de calcul des déphasages

Le déphasage η_l est défini par la condition que la solution de l'équation radiale :

$$\frac{d^2G}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2MV(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] G = 0$$

se comporte, aux distances r infiniment grandes comme :

$$G(r) \sim \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)$$

Dans le cas quantique pur, où la longueur d'onde associée au système des deux particules est égale ou supérieure à la portée du potentiel, on utilise cette relation de définition pour calculer η_l en intégrant numériquement l'équation radiale jusqu'à ce que le terme :

$$\frac{2MV(r)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

soit devenu absolument négligeable devant k^2, ce qui entraîne pour G(r) une forme sinusoïdale. Dans le cas du système He^+_3 - He, ce domaine purement quantique correspond à des températures inférieures à quelques dizaines de degrés Kelvin.

Pour des températures plus élevées, ou ce qui revient au même des longueurs d'onde de de Broglie plus courtes, il n'est pas nécessaire de recourir à l'intégration numérique de G(r). Il existe alors en effet des formules d'approximation pour le calcul des déphasages, dont la plus utilisée est celle de Jeffreys, modifiée par Langer *. Selon cette approximation on a :

$$\eta_\ell = \int_{R_o}^{\infty} \left[k^2 - \frac{2MV(r)}{\hbar^2} - \frac{(\ell+1/2)^2}{r^2} \right]^{1/2} dr - \int_{R'_o}^{\infty} \left[k^2 - \frac{(\ell+1/2)^2}{r^2} \right]^{1/2} dr \quad (1)$$

Où R_o et R'_o sont les plus grandes racines des intégrants respectifs.

Il est généralement impossible d'intégrer analytiquement la première des deux intégrales de la formule de Jeffreys-Langer. Aux grandes valeurs du nombre quantique orbital ℓ, Massey et Mohr (1933) ont montré que cette formule était équivalente à :

$$\eta_\ell = - \frac{4\pi^2 M}{\hbar^2} \int_{R'_o}^{\infty} \frac{V(r)\, dr}{\left[k^2 - \frac{(\ell+1/2)^2}{r^2} \right]^{1/2}}$$

expression qui a l'avantage d'être exactement intégrable pour un potentiel de la forme :

$$V(r) = a\, e^{-\beta r} - c\, r^{-n}$$

que nous avons choisi pour décrire l'interaction He^+_3-He, avec

$$a \simeq 30 \qquad \beta = 1{,}75 \qquad c = 0{,}65 \quad \text{et} \quad n = 4$$

On obtient alors dans le cas général :

$$\eta_\ell = \frac{4\pi^2 M c}{\hbar^2} \frac{k^{n-2}}{(\ell+1/2)^{n-1}} f(n) - \frac{4\pi^2 M a (\ell+1/2)}{\hbar^2 k^2} K_1\left[\frac{(\ell+1/2)\beta}{k} \right]$$

La fonction f(n) a les valeurs suivantes :

$$f(2) = \frac{\pi}{2} \qquad f(3) = 1$$

$$f(n) = \frac{(n-3)(n-5)}{(n-2)(n-4)} \cdots \frac{\pi}{2} \qquad \text{si } n \text{ pair} > 2$$

---

* La modification de Langer consiste dans le remplacement de $\ell(\ell+1)$ par $(\ell+1/2)^2$

$$f(n) = \frac{(n-3)(n-5)}{(n-2)(n-4)} \cdots \frac{2}{3} \qquad \text{si } n \text{ impair} > 3$$

En particulier $f(4) = \frac{\pi}{4}$

La fonction K_1 est la première fonction de Bessel modifiée de seconde espèce.

Pour le système He_3^+-He la contribution du terme en $K_1\left[\frac{(\ell + 0,5)}{k}\beta\right]$ est négligeable devant celle du premier, en raison de la décroissance exponentielle de cette fonction de Bessel aux grandes valeurs de l'argument.

Il subsiste alors seulement :

$$\eta_\ell = \frac{\pi^3 M c k^2}{h^2 (\ell+1/2)^3} \qquad (2)$$

Cette formule donne des résultats équivalents à l'approximation de Jeffreys-Langer dès que les déphasages sont inférieurs à quelques dixièmes de radian. On peut alors comparer ces valeurs de η_ℓ à celles que donnerait l'approximation de Born, qui comme on le sait, s'applique dès que les déphasages sont faibles.

Dans cette approximation, les déphasages s'écrivent :

$$\eta_\ell = -\frac{4\pi^3 M}{h^2} \int_0^\infty r\, V(r) \left[J_{\ell+1/2}(kr)\right]^2 dr$$

où $J_{\ell+1/2}$ désigne la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre $(\ell + 1/2)$. Si l'on donne à V(r) la même expression que dans le calcul précédent, on obtient (Massey et Mohr 1933, Dalgarno et coll. 1958):

$$\eta_\ell = \frac{4\pi^2 M}{h^2 k} \frac{\partial}{\partial \beta} Q_\ell\left(1 + \frac{\beta^2}{2k^2}\right) + \frac{4\pi^3 M c}{h^2 k} \left(\frac{k}{2}\right)^{n-1} \frac{\Gamma(n-1)\,\Gamma\left(\ell - \frac{n}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)^2 \Gamma\left(\ell + \frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}$$

où Q_ℓ est le polynôme de Legendre de seconde espèce et d'ordre ℓ .

Aux grandes valeurs de ℓ , le premier terme varie comme $\exp\left[-\frac{\beta(\ell + 0,5)}{k}\right]$ (Jahnle et Emde 1952). Il est négligeable devant le second, qui s'écrit, pour n = 4 :

$$\eta_\ell = \frac{\pi^3 M c k^2}{h^2(\ell - 1/2)(\ell + 1/2)(\ell + 3/2)} \qquad (3)$$

Cette expression ne diffère de la formule de Massey-Mohr simplifiée (2) que par un coefficient multiplicatif :

$$K = \frac{[\eta_\ell]_{MM}}{[\eta_\ell]_B} = \frac{\ell^2+1-0,75}{\ell^2+1+0,25} = 1 - \frac{1}{\ell^2}$$

pratiquement égal à l'unité, puisque ℓ est grand. On peut donc considérer ces deux méthodes comme équivalentes aux premier ordre en $1/\ell$. En pratique, il est alors indifférent d'utiliser l'une ou l'autre des formules (1), (2) ou (3) quand ℓ est grand et les déphasages faibles.

En résumé, les déphasages du potentiel effectif d'interaction entre He^+_3 et He ont été calculés pour des vecteurs d'onde compris entre 0,2 et 6 Bohr^{-1} environ jusqu'à l'ordre maximal ℓ =120, ce qui assure une erreur de troncature très faible dans la sommation donnant Q_d.

Plus précisément, j'ai utilisé dans le cas semi-classique des courtes longueurs d'ondes ($k \lesssim 1$ Bohr^{-1}, environ) l'approximation de Jeffreys-Langer pour chaque valeur de ℓ , jusqu'à ce que le déphasage obtenu soit égal ou inférieur à 0,3 radian, pour les grandes valeurs de ℓ . Les déphasages d'ordre ℓ plus élevés ont été calculés par la formule de Massey-Mohr (2). L'incertitude sur les déphasages, due à la méthode de calcul, est estimée à ± 0,001, qui est l'ordre de grandeur de la fluctuation du résultat quand on fait varier le pas d'intégration au voisinage de 10^{-2} Bohr.

Pour calculer les déphasages dans le cas purement quantique j'ai intégré directement l'équation radiale au moyen de la méthode de Numerov. La fonction d'onde radiale a été calculée jusqu'à des valeurs de r suffisamment grandes pour que l'on puisse la considérer comme sinusoïdale (à 10^{-5} près). Le déphasage est alors déduit de la comparaison avec une fonction sinus ou cosinus selon la parité de ℓ .

La méthode de Numerov, est une méthode de différences finies destinée à la résolution d'équations différentielles du second ordre, de la forme : $y'' + f\,y = g$ où f et g sont des fonctions de r seul. Elle est résumée dans l'algorithme :

$$\left(1+\frac{1}{12}h^2 f_{n+1}\right)y_{n+1} - \left(2-\frac{10}{12}h^2 f_n\right)y_n + \left(1+\frac{1}{12}h^2 f_{n-1}\right)y_{n-1} =$$

$$= \frac{1}{12}h^2\left(g_{n+1} + 10\,g_n + g_{n-1}\right)$$

où h est le pas d'intégration. Cette relation de récurrence se simplifie si l'on pose :

$$Y_n = \left(1+\frac{1}{12}h^2 f_n\right)y_n - \frac{1}{12}h^2 g_n$$

Elle devient alors :

$$Y_{n+1} = 2Y_n + h^2(g_n - f_n y_n) - Y_{n-1}$$

La méthode de Numerov donne une erreur d'arrondi particulièrement faible, égale à $\delta^6 y /240$, où $\delta^6 y$ est la différence sixième. Sa stabilité est bonne, sauf aux grands intervalles d'intégration quand la partie constante de f (ici : k^2) vérifie $k^2h^2 > 6$ pour g = 0. Le pas d'intégration a donc été choisi de telle façon que k^2h^2 reste toujours faible (de l'ordre de 10^{-2} au maximum).

L'équation différentielle à résoudre étant du second ordre, il est nécessaire de fixer deux constantes pour initialiser le calcul. En pratique, on impose à la solution d'être nulle à l'origine, si le potentiel y est infini, et d'avoir à l'infini une amplitude maximale de 1/k en agissant sur la pente à l'origine. Dans le cas présent, cette normalisation à 1/k n'est pas nécessaire, puisque les déphasages se déduisent de la position des zéros de la fonction d'onde radiale, et ne dépendent donc pas de l'amplitude de celle-ci.

L'utilisation conjuguée de ces méthodes de calcul donne les déphasages du potentiel effectif He^+_3-He dans tout l'intervalle de vecteurs d'ondes : k (0,2 < k < 6 $Bohr^{-1}$ environ) correspondant à des températures comprises entre 1 et 600°K. En effet, les collisions entre He^+_3 et He sont ici d'origine thermique ; l'énergie E dans la relation de définition de k est donc égale à 3/2 kT, d'où :

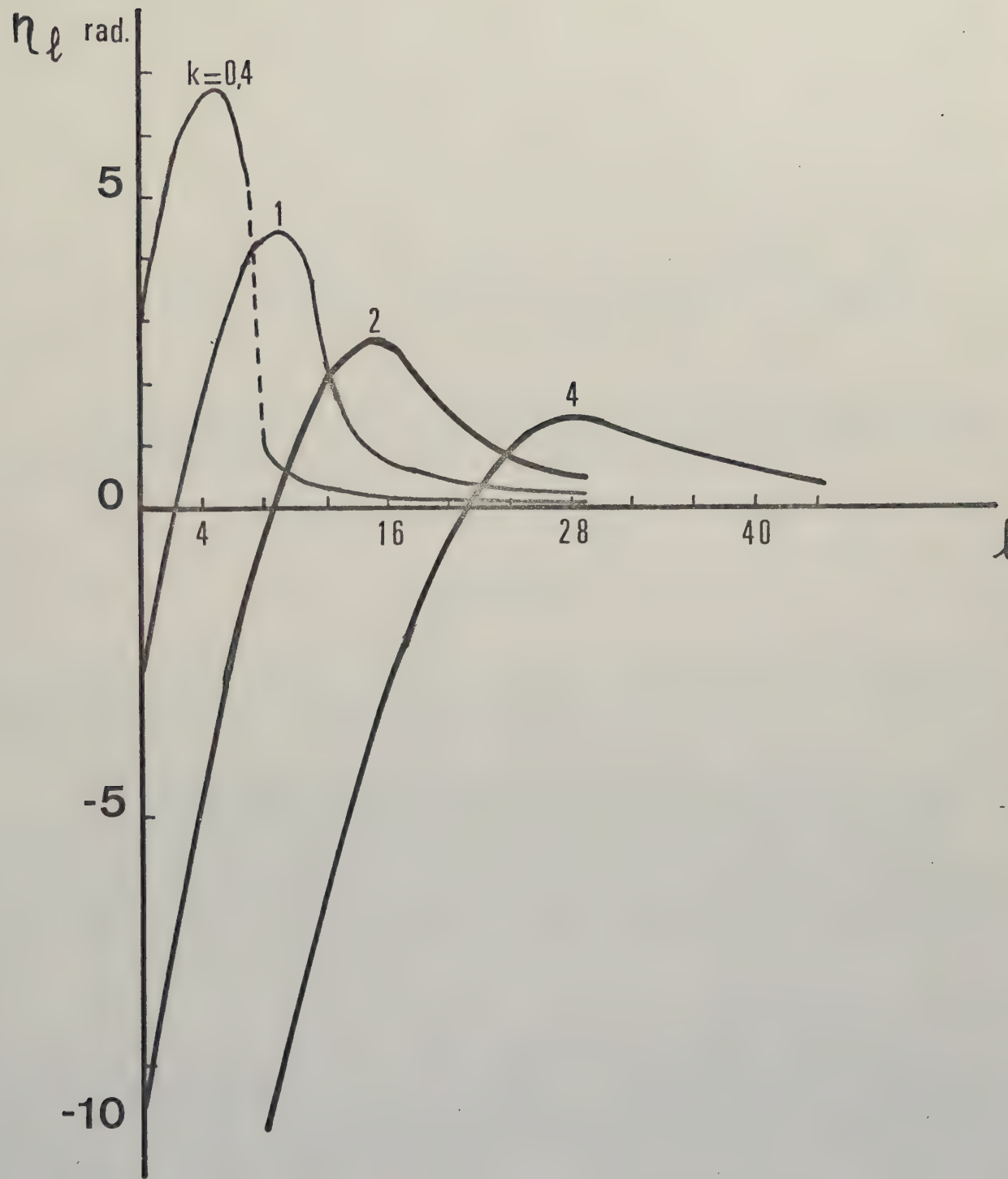
$$K = \frac{\sqrt{3Mk}}{\hbar}\sqrt{T}$$

c'est-à-dire, dans nos unités, $k = 0{,}228\sqrt{T}$ $Bohr^{-1}$

c) Résultats

Nous avons mis au point des programmes de calcul par ordinateur utilisant les deux méthodes que nous venons de décrire. Nous avons vérifié l'accord de leurs résultats dans la région d'applicabilité commune ($k \sim 1$ à 1,5 $borr^{-1}$).

Les variations, en fonction de ℓ (nombre quantique orbital) des déphasages η_ℓ, sont donnés dans la figure III.12, pour quelques-unes des valeurs de k.



III. 12 bis: Déphasages du potentiel effectif d'interaction entre He_3^+ et He.

Aux valeurs de k supérieures à 1,0 bohr environ,* les déphasages varient de façon continue avec ℓ, partant d'une valeur finie, passant par un maximum puis tendant vers zéro comme ℓ^{-3}, conformément à l'approximation de Massey-Mohr. En deçà de 1,0 bohr, les déphasages subissent une discontinuité, pour une certaine valeur de Ce comportement est caractéristique des potentiels à variation non-monotone (Ford et coll. 1959, Hirschfelder et coll. 1964, etc.) ; elle correspond au franchissement par la particule incidente de la barrière de potentiel qui entoure la particule-cible. Au voisinage de la discontinuité, l'emploi de l'approximation de Jeffrey-Langer nécessite des précautions (Landau-Lifshitz 1965). Pour éviter ces inconvénients, les domaines de chacune des méthodes numériques ont été délimitées à k = 1,5 bohr^{-1}. Par la possibilité de recouvrement qui en résulte, entre 1,0 et 1,5 bohr^{-1}, nous avons vérifié l'excellent accord des résultats respectifs et obtenu une échelle absolue pour les déphasages donnés par Numerov, qui ne sont connus, par définition, qu'à 2 kπ près. Pour les deux méthodes, la précision est très bonne et les déphasages sont connus avec 4 à 5 chiffres significatifs.

La discontinuité dans les déphasages, à partir de k_o, s'explique aisément sur une représentation graphique du potentiel réduit total (figure III.13) pour plusieurs valeurs de ℓ .

$$U_t(r) = U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$$

où

$$U(r) = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V(r)\, r^2$$

Nous discutons ici sur le potentiel réduit de He^+_3-He, mais les conclusions générales de la discussion restent valables pour tout potentiel non-monotone. (figure page suivante)

Sur cette figure, on voit qu'il existe deux types de courbes, selon que le nombre quantique orbital ℓ est inférieur ou supérieur à une valeur critique ℓ_o. (Dans notre exemple, ℓ_o= 12). Tant que ℓ est plus grand que ℓ_o le potentiel réduit total est une fonction continûment décroissante de la distance de séparation r. Par contre, pour $\ell < \ell_o$, les courbes présentent une inflexion avec un maximum et un minimum (qui peuvent être confondus).

Puisque la quantité k^2-U(r) - $\ell(\ell+1)/r^2$ représente l'énergie excédentaire de la particule incidente, le comportement de celle-ci dans une collision d'énergie relative E (proportionnelle à k^2) se déduit des courbes précédentes en étudiant leur mode d'intersection avec une horizontale d'ordonnée k^2. On voit qu'il existe une valeur critique k_o pour laquelle la droite est tangente au maximum relatif (point M).

Si k est supérieur à k_o, la particule incidente "voit", pour tout ℓ, un potentiel globalement répulsif, qui agit à courte distance. Les déphasages correspondants sont une fonction continue de ℓ. Par contre, si k est inférieur à k_o, la particule incidente, d'abord attirée par le potentiel à grande distance se heurte à une

---

*Dans la suite cette valeur est désignée par k_o

barrière de potentiel (à droite du point M), pour des valeurs de ℓ supérieures à une valeur de seuil ℓ_1. On voit que cela se traduit par un changement important dans la position du point d'intersection de l'horizontale k^2 avec les courbes de potentiel. Les déphasages subissent alors une discontinuité.

Enfin, lorsque k est axactement égal à k_o, la particule de moment orbital ℓ_o n'est soumise à aucune force radiale. Elle spirale indéfiniment autour de la particule cible. La région du puits de potentiel est interdite, en mécanique classique, puisqu'elle est protégée par la barrière de potentiel. Dans la réalité, décrite ici par la mécanique quantique, la particule incidente a une probabilité finie de traverser cette barrière par effet tunnel et de se trouver piégée dans le puits. Son comportement est alors régi par la forme de celui-ci. En particulier, il peut exister des niveaux de résonance, au passage desquels les déphasages subissent une discontinuité de π , due au changement de parité de la fonction d'onde (cf. figure III.14). Les différentes sections efficaces présentent alors des accidents importants.

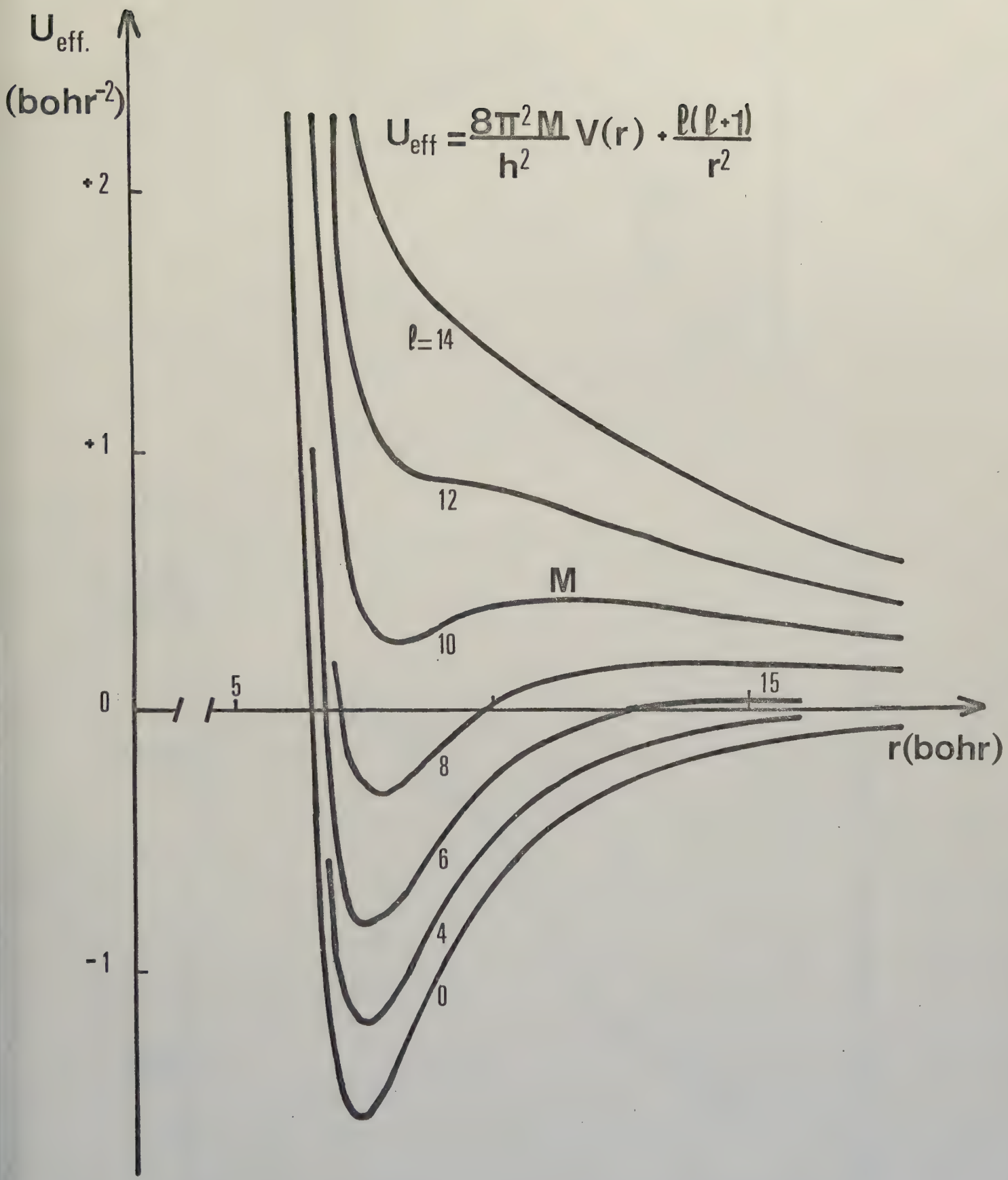
A partir des déphasages ainsi calculés pour le potentiel effectif nous avons déterminé les variations de la section efficace de diffusion Q_M, en fonction du vecteur d'onde k par la formule :

$$Q_M = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{N} \sin^2(\eta_\ell - \eta_{\ell+1}) \qquad N \to \infty$$

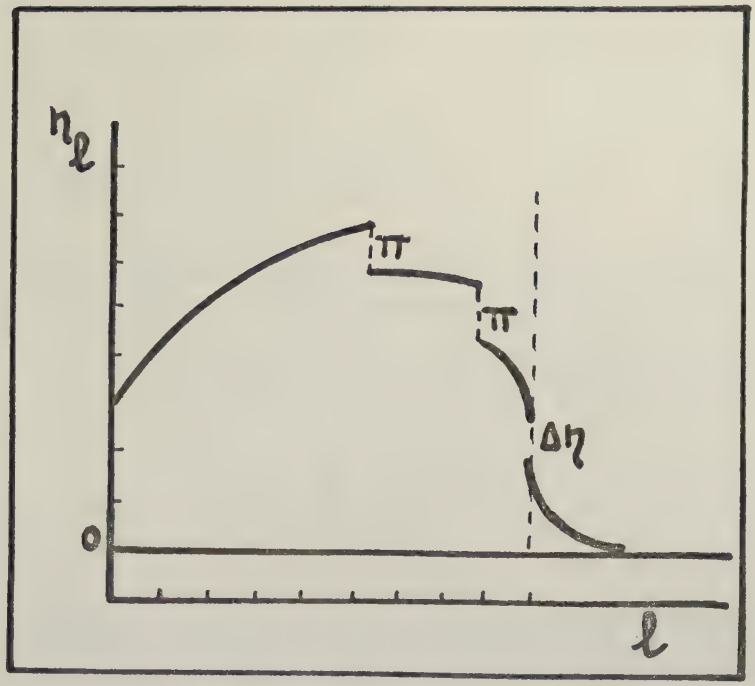
La sommation donnant Q_M nécessite en pratique un nombre de termes qui croît rapidement avec k : par exemple, pour k = 4,5 $bohr^{-1}$, il faut une centaine de déphasages, pour une précision de 1% sur Q_M. En raison de la variation simple des déphasages, en ℓ^{-3}, dès qu'ils deviennent inférieurs à quelques dixièmes de radian, la sommation a été divisée en deux parties, celle des déphasages grands où la sommation de termes discrets s'impose, et celle où l'on peut la remplacer par une intégrale. Cette procédure diminue beaucoup le temps de calcul sans affecter de façon significative la précision sur la section efficace de diffusion Q_M.

Les variations de Q_M données en figure III.15 montrent deux domaines distincts, selon les valeurs de k. Pour k inférieur à 1,1 $bohr^{-1}$ environ, la courbe présente de nombreuses oscillations, traduisant les phénomènes d'origine quantique expliqués plus haut. Cette région des sections efficaces est gouvernée par les forces à grande distance, en r^{-4}, comme l'indique la droite en pointillés qui est précisément la variation de Q_M pour la seule fraction attractive de notre potentiel effectif (potentiel de Langevin).

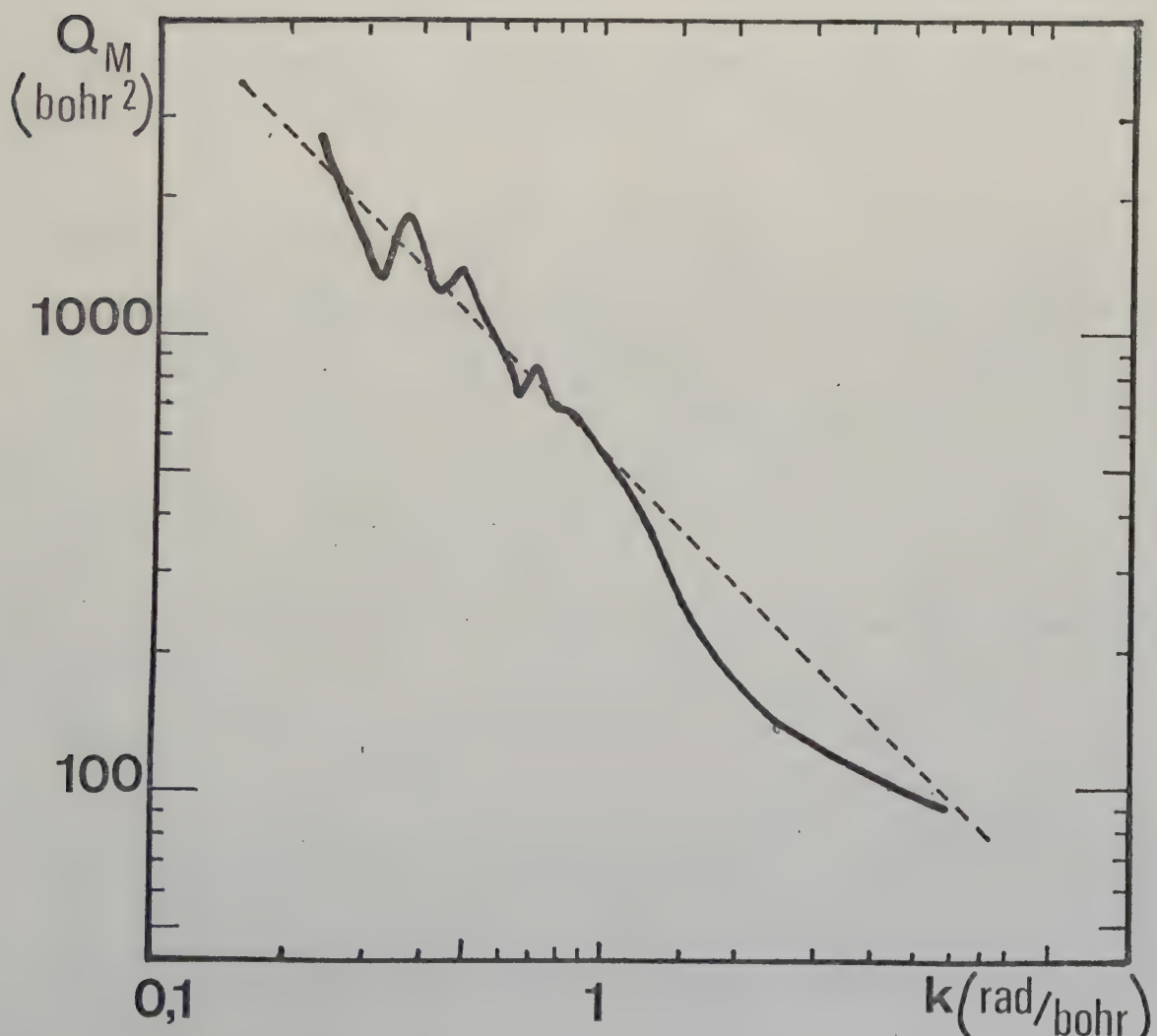
Pour k supérieur à 1,1 $bohr^{-1}$, la variation de Q_M devient régulière puisque les déphasages ne présentent plus de discontinuités à ces valeurs de k. Le comportement de Q_M est alors régi par la partie répulsive du potentiel.



III . 13: Potentiel d'interaction réduit du système He_3^+ - He



III. 14 : Discontinuités des déphasages.



III. 15: Section efficace de diffusion.

d) Calcul de la mobilité

Une fois connues les variations de Q_M en fonction de k, la mobilité s'obtient par une intégration numérique de :

$$P_{12} = \int_0^\infty x^2 e^{-x} Q_M(x)\, dx$$

où $$x = \frac{1}{2} \frac{Mv^2}{kT}$$

et M est la masse réduite du système.

puis par application de la formule de Chapman-Enskog ; la formule pratique finale est, compte tenu de la relation d'Einstein :

$$\mu = \frac{eD}{kT} = \frac{3e\sqrt{\pi}}{16n} \left(\frac{2}{mkT}\right)^{1/2} \frac{1}{P_{12}}$$

où n est la densité des neutres.

La mobilité ainsi obtenue est une fonction de la température. Nous obtenons les valeurs suivantes pour T = 4,2°K, 76°K et 115°K, pour lesquelles μ est connu expérimentalement (Patterson 1970, Gerber et Gusinow 1971, cette thèse, chapitre IV).

T (°K)	4,2	76	115
μ (calculé)	17,9	20,8 18,0 ± 0,3 a) 19,1 ± 1,3 b)	22,0 18,8 ± 0,3
μ (mesuré ($cm^2\ V^{-1} s^{-1}$)	18,3 ± 1,5	19,3 + 0,8 c)	

a) Patterson

b) Gerber et Gusinow

c) cette thèse ch. IV

La valeur à 4,2°K est donnée dans l'hypothèse où He^+_3 est l'ion dominant dont nous avons mesuré le coefficient de diffusion (ch. IV), mais contrairement aux autres mesures, il n'y a pas eu ici d'identification directe de l'ion par spectrométrie de masse. On peut remarquer cependant que notre calcul pour He^+_3 à 4,2°K donne une valeur très proche de la mobilité effectivement mesurée.

A 76°K et 115°K, les valeurs calculées sont d'environ 15% supérieures aux mesures. Compte tenu du mode de calcul, à partir d'un potentiel effectif relativement arbitraire, on ne pouvait s'attendre - sauf coïncidence - à un meilleur accord. Cette incertitude est comparable à celle que Geltman (1953) avait obtenue dans son calcul de la mobilité de l'ion diatomique He^+_2 dans l'hélium. Notre résultat montre aussi qu'une description de l'interaction He^+_3 He relativement grossière, par un potentiel effectif isotrope, conduit cependant à des valeurs de la mobilité en accord raisonnable avec l'expérience. Cela peut s'expliquer par une compensation, en moyenne, des termes d'interférence dus à l'anisotropie de la molécule He^+_3, dans les collisions avec un atome d'hélium. Une étape ultérieure de ce travail pourrait être, justement, l'étude fine de ces contributions de l'anisotropie à la section efficace de diffusion, en prenant aussi en compte des effets d'excitation rotationnelle ; mais il s'agit là d'un problème très compliqué de dynamique des collisions dépassant de loin le but que nous nous étions fixé ici, de justifier d'une façon relativement simple les mesures de mobilité de He^+_3 dans l'hélium.

Dans la partie suivante de ce travail nous rendons compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur des post-décharges cryogéniques.

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE POST-DECHARGES D'HELIUM CRYOGENIQUES

1. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A. Problèmes généraux

L'étude des plasmas de post-décharges cryogéniques nécessite la mise en oeuvre simultanée des dispositifs suivants :

- un système de pompage, conforme aux normes de l'ultra-vide, permettant d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-8} Torr et un taux de remontée inférieur à 10^{-12} ℓ .Torr/s. Cette dernière condition implique nécessairement l'étuvage à 400°C pendant plus de 24 h., de toutes les parties du dispositif expérimental en contact avec le gaz étudié. (Riesz et Dicke 1954). La température minimale à atteindre étant 4,2°K, le système doit satisfaire à ces conditions d'étanchéité et de propreté sur un intervalle de température de plus de 650°C.

- un dispositif de purification de l'hélium utilisé. On connaît en effet, le rôle important joué par les impuretés (gaz étrangers, vapeurs d'huile), même à l'état de traces, dans la production et la recombinaison des charges d'un plasma d'hélium. Pour minimiser l'influence de ces impuretés, nous utilisons du gaz très pur (hélium N 55 de l'Air Liquide à 99,9995% certifiés), contenu dans des bouteilles métalliques étuvables à 180°C. Avant admission dans le tube d'expérience, l'hélium est soumis à une purification supplémentaire, par cataphorèse (Schmeltekopf 1964) , sous une pression d'une centaine de torr, pendant plus de 24 heures consécutives.

- un cryostat à hélium liquide pour refroidir le plasma depuis la température ambiante (300°K environ) jusqu'à 4,2°K, point d'ébullition de l'hélium liquide, sous la pression atmosphérique. A toute température, la stabilité et l'homogénéité thermiques doivent être meilleures que 0,1°C dans tout le volume refroidi utile (2,5 litres environ).

Pour assurer une autonomie suffisante, d'une vingtaine d'heures, le taux d'évaporation de l'hélium cryogénique a été fixé à la valeur maximale de 250 cm^3 de liquide par heure, en régime permanent. Pour cela, il faut en particulier réduire l'énergie dissipée lors de la création du plasma. On utilise donc des impulsions brèves de haute tension (4 kV pendant 15 à 30 µs) à une fréquence de récurrence de 10 Hz environ.

- un système de diagnostic du plasma par ondes hyperfréquences en bande X, vers 8,87 GHz, permettant de mesurer la densité électronique par interférométrie (entre 10^{12} et 10^{6} cm^{-3}), ainsi que la température du gaz d'électrons, par radiométrie. Pour cela, le plasma est créé dans un tube de verre pyrex de 7,5 mm de diamètre intérieur et de 45 cm de longueur, lui-même placé dans un guide d'ondes démontable de section standard en bande X (10,16 x 22,86 mm). La lumière émise par le plasma peut être étudiée sur les différentes longueurs d'ondes des transitions atomiques et moléculaires, au moyen d'un monochromateur suivi par un photomultiplicateur et un compteur de photons.

Le schéma synoptique de l'ensemble du dispositif expérimental est donné en figure IV.1.

Nous allons maintenant décrire en détail chacune des parties de cet ensemble.

B. Système à ultra-vide et purification du gaz

L'ensemble du système est schématisé en figure IV.2. Il se compose essentiellement de deux parties : un circuit de vide principal desservant le tube d'expérience, et un circuit annexe destiné à la purification de l'hélium étudié.

Le circuit principal comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile séparées par un piège à zéolithe qui joue un rôle double : il bloque la rétrodiffusion d'huile primaire et constitue une réserve de vide auxiliaire que l'on peut éventuellement utiliser en remplacement de la pompe primaire. Le tube d'expériences est séparé de la pompe secondaire par deux pièges à azote liquide et des vannes Granville-Phillips, étuvables à 400°C. Après étuvage à cette température, pendant plus de 36 heures, le vide limite atteint dans le volume expérimental est de 2.10^{-8} torr, avec un taux de remontée de pression inférieur à 10^{-12} ℓ.torr/s.

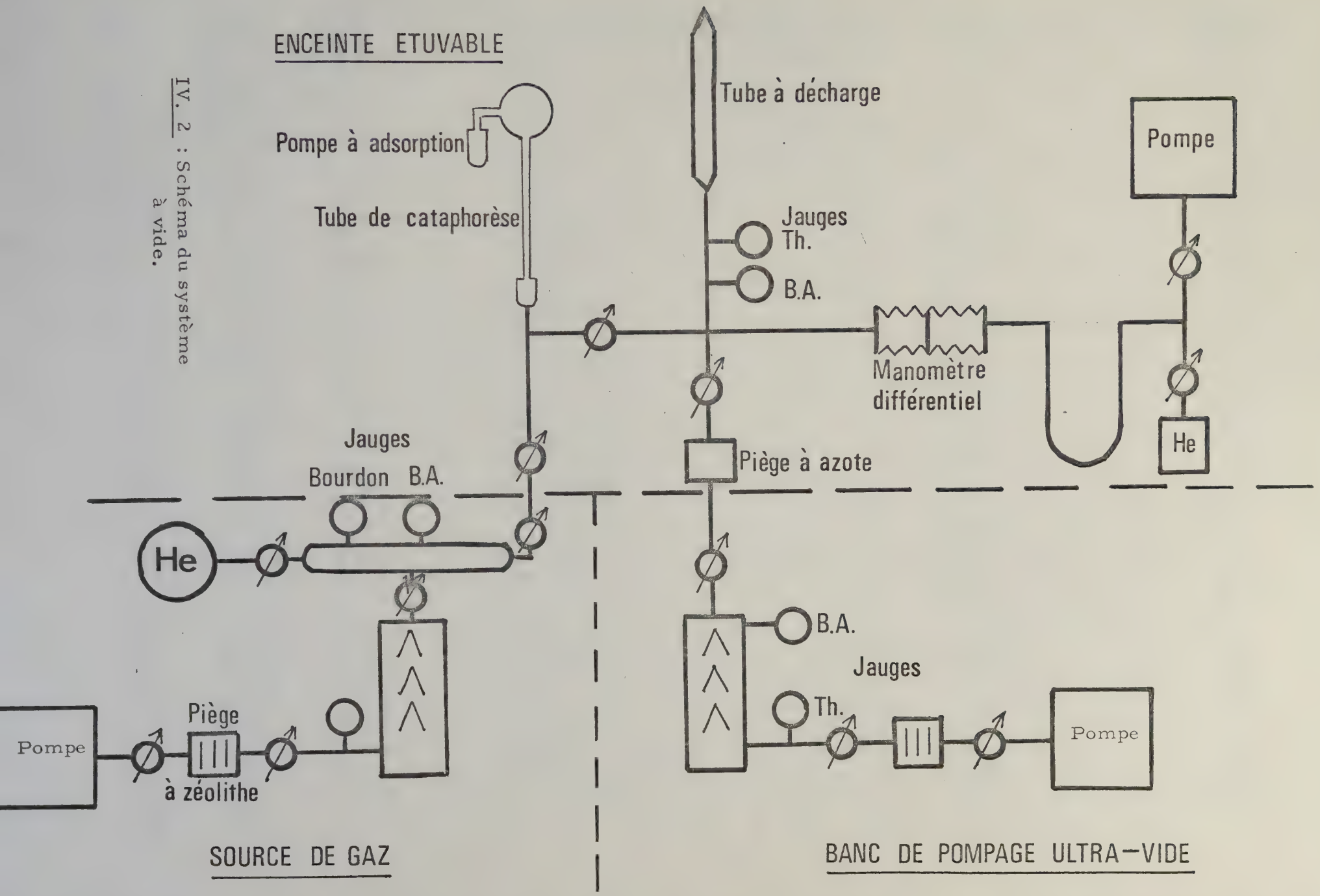
Le circuit distributeur de gaz comporte un système à vide identique au précédent mais étuvable à 150°C seulement puisque la purification de l'hélium est effectuée essentiellement par cataphorèse et par adsorption sur une surface activée ("getter").

Les principales impuretés contenues dans le gaz lorsque celui-ci est admis dans l'enceinte étuvable sont des gaz moléculaires (dont l'hydrogène) et des gaz rares autres que celui étudié. L'hydrogène et les autres impuretés moléculaires sont fixées par adsorption et les impuretés de gaz rares sont séparées de l'hélium par cataphorèse.

La pompe à adsorption ("getter") a été réalisée par la société SAES. Elle est constituée essentiellement par une surface activée, à base de zirconium, qui fixe principalement les gaz

IV. 1 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

IV. 2 : Schéma du système à vide.



moléculaires tels que H_2 et H_2O. Cette surface est automatiquement réactivée lors des étuvages à 400°C, qui libèrent les impuretés adsorbées.

Les gaz rares étrangers (principalement le néon) sont séparés de l'hélium par cataphorèse. Cette technique utilise le fait que le long d'une décharge continue dans un mélange de gaz, la composition ionique n'est pas homogène. En particulier, la concentration en ions du gaz le plus facilement ionisable augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de la cathode. Les taux d'ionisation des gaz rares décroissant lorsque la masse atomique augmente, on peut séparer chaque gaz rare des autres gaz rares de masse atomique supérieure. Le mécanisme est particulièrement intéressant pour purifier l'hélium, pour lequel la principale impureté est le néon, en raison de son potentiel d'ionisation très élevé.

Cette technique a été étudiée par de nombreux auteurs (Freudenthal 1967, Oskam 1969, etc.) qui ont déterminé les conditions d'utilisation optimales. Pour notre part, nous avons utilisé une décharge continue dans l'hélium à une centaine de torrs et des courants compris entre 100 et 150 mA. Ces conditions réalisent un bon compromis entre l'efficacité de la cataphorèse et la dissipation thermique dans le tube à décharge. Ce dernier nous a été fourni par le C.E.A. (M. Cheret). Il est constitué par un tube en pyrex de 40 cm de long et de 8 mm de diamètre, entouré d'une gaine de refroidissement par eau. La pureté de l'hélium après cataphorèse a été vérifiée par deux méthodes distinctes : par spectroscopie optique en recherchant des raies caractéristiques du néon par exemple, puis en mesurant à la température ordinaire le coefficient de diffusion ambipolaire dans une post-décharge créée dans cet hélium. Il est connu que ce paramètre est très sensible à la présence d'impuretés dans l'hélium. Puisque nous avons toujours obtenu pour ce coefficient des valeurs reproductibles, en bon accord avec les meilleurs résultats actuellement admis, nous en avons conclu à la pureté satisfaisante du gaz après ces différents traitements.

Mesure du vide et de la pression du gaz

Le banc d'expérience comporte deux types de jauges à vide, ayant en commun la possibilité d'étuvage à 350°C environ et une constitution "tout verre" qui facilite la compatibilité avec le reste du circuit. Il s'agit :

- de jauges à thermocouple, de deux sensibilités, 20 à 1 torr environ et 1 à 10^{-3} torr. En raison de leur précision limitée, ces jauges à thermocouple sont surtout utilisées comme indicateurs de degré de vide,

- de jauges à ionisation, du type Bayard-Alpert, qui donnent une mesure absolue raisonnablement précise du vide atteint, entre 10^{-3} torr et 10^{-11} torr environ.

La pression du gaz est un paramètre important qui intervient au premier ordre dans tous nos résultats ; on doit donc le mesurer avec la plus grande précision, sans altérer la pureté du gaz. Pour remplir ces conditions, nous avons mis au point un manomètre différentiel entièrement étuvable à 400°C, comme le tube d' expérience La cellule de mesure proprement dite se compose de deux soufflets séparables, en acier inoxydable sans communication entre eux ou avec l'atmosphère. Le soufflet relié au volume d'expérience est étuvable à 400°C, sans modification appréciable de son étanchéité ou de ses propriétés mécaniques. Toute inégalité de pression dans les deux soufflets se traduit par un déplacement de leur paroi commune, mesuré par un capteur à transformateur différentiel. Une comparaison de phase entre les tensions sur les différents enroulements conduit à une mesure très sensible de la pression différentielle de part et d'autre de la membrane. La tension de sortie du détecteur de phase est linéaire sur une course de ± 2 mm. Celle-ci est limitée par des butées mécaniques pour éviter un déplacement trop important en cas de fausse manoeuvre.

Avec ce manomètre, la mesure d'une pression donnée est donc conduite de la façon suivante : après avoir défini le point zéro des pressions différentielles en vidant les parties en communication avec chaque soufflet, on admet du gaz d'expérience jusqu'à ce que soit atteint le déplacement correspondant à la pression désirée. On rétablit alors l'équilibre par une contre-pression d'hélium ou d'air sec, mesurée au manomètre à phtalate.

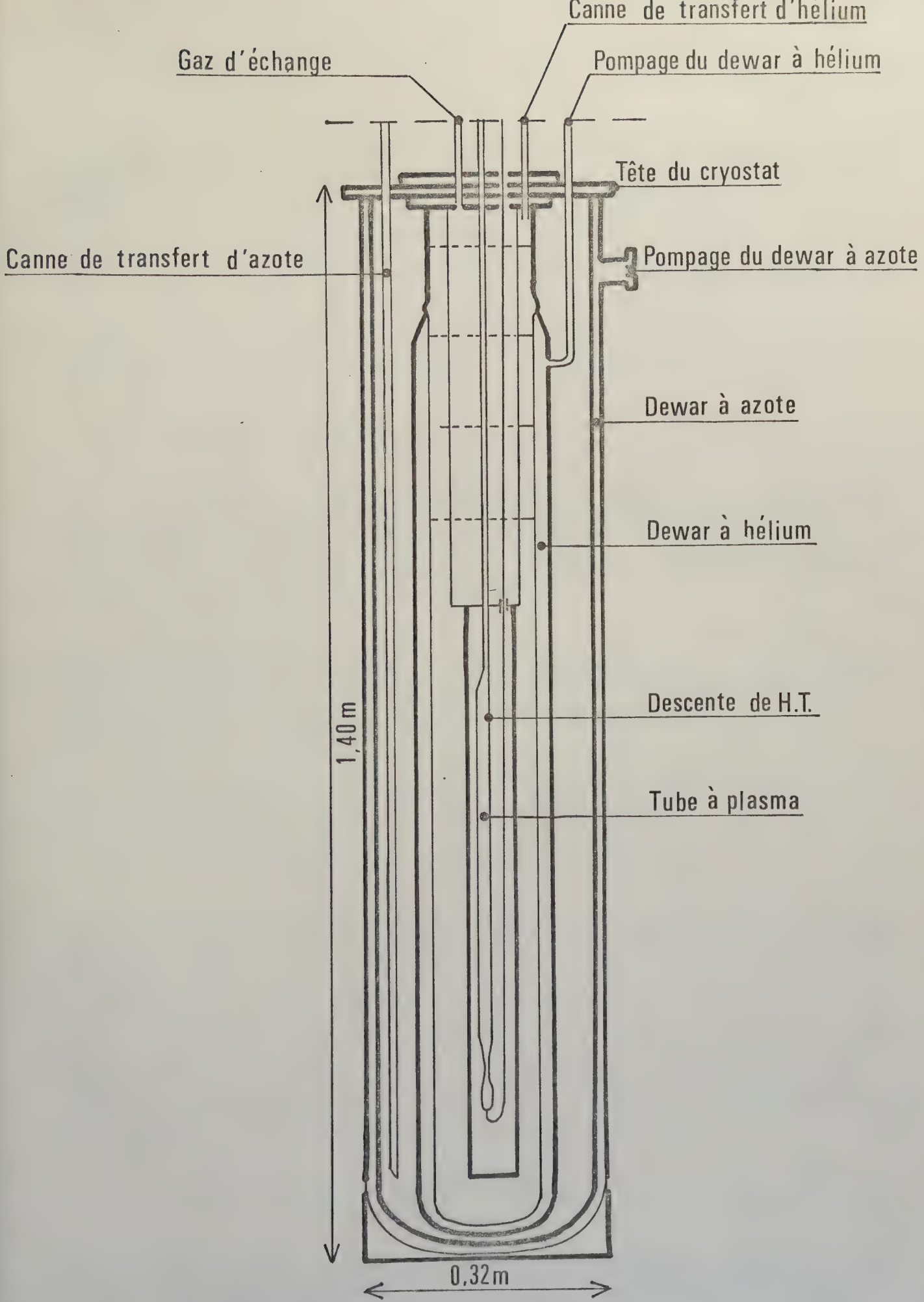
Pour la mesure de pression sur le manomètre en U, nous utilisons un cathétomètre qui permet d'apprécier le centième de millimètre. Compte tenu des phénomènes de capillarité, on lit les pressions avec une précision du 1/100^{e} de torr.

A l'usage, ce système de mesure apparaît comme très pratique car, d'une part, il permet des mesures absolues de pression par une méthode de zéro et, d'autre part, il permet de lire très rapidement les variations de pression sur un voltmètre numérique, couplé au détecteur de phase.

C. Cryostat

a) Description

Le cryostat dans lequel est place le tube d'expérience est en acier inoxydable, d'un modèle standard à l'Institut d'Electronique Fondamentale. Il a été conçu et mis au point par E. Varoquaux (contrat D.R.M.E. n° 6634-409). Ce cryostat est schématisé sur la figure IV.3. Il se compose de deux enceintes à double paroi vidée. L'enceinte extérieure contient 60 litres d'azote liquide. L'enceinte intérieure, compte tenu du volume alloué à l'appareillage, peut contenir 12 litres de liquide cryogénique : azote pour les mesures à 77°K, ou hélium pour les mesures à 4,2°K. Le tube à décharge ne plonge pas directement dans le liquide, car celui-ci produirait des



IV.3 : Schéma du cryostat.

variations de phase aléatoires en pénétrant dans le guide d'ondes de mesure ; il en est séparé par une paroi en acier inoxydable qui délimite un volume étanche contenant tout l'appareillage. Le contact thermique est assuré par de l'hélium sous faible pression. L'augmentation d'inertie thermique qui résulte de cette disposition est mise à profit pour effectuer des mesures à des températures intermédiaires pendant la mise en froid ou le réchauffement. L'homogénéité thermique, le long du tube est assurée par des shunts en tresse de cuivre. On réalise ainsi un gradient de température très faible, inférieur à 0,1°C sur une longueur de 45 cm, et raisonnablement indépendant du niveau des liquides cryogéniques. Le système a une autonomie d'une vingtaine d'heures environ.

b) Mesure des températures

En raison de l'étendue du domaine de température dans lequel fonctionne le dispositif cryogénique (300° - 4°K), il n'était pas possible d'utiliser un thermomètre unique. Les résistances à fil de platine sont utilisables jusqu'à 60°K environ. A plus basse température, on utilise des résistances à couche de carbone spécialement triées, moyennant un étalonnage préalable.

Les résistances à fil de platine que nous avons employées avaient une valeur R_o de 100 Ω à 0°C. La résistance R à une température T quelconque se déduit de la courbe d'étalonnage, déterminée par le constructeur, que l'on peut représenter avec une précision raisonnable par le polynôme :

$$R(T) = R_o \left(1 + AT + BT^2 \right) \qquad \text{pour } T < 0°C$$

où $A = 3.9078\ 10^{-3}$ et $B = 5.7833\ 10^{-7}$

Cette expression analytique permet une interpolation commode et décrit bien la réalité, comme nous l'avons vérifié sur trois températures (295°K, 273,1° et 77,1°K). Vers une soixantaine de degrés Kelvin la résistance R devient trop faible ($\simeq$ 15 Ω) pour donner la température avec une précision suffisante. Les résistances à couche de carbone prennent alors le relais. On sait que certains types de ces résistances ont un comportement suffisamment stable et reproductible lors de mises en froid pour servir de thermomètres secondaires. En contrepartie, la variation de résistance vis- à-vis de la température ne peut se décrire par une loi analytique simple. Clement et Quinnell (1952) proposent l'expression empirique :

$$\text{Log } R + \frac{K}{\text{Log } R} = A + \frac{B}{T}$$

vérifiée dans un bon nombre de cas à mieux de 0,5% à partir de 80°K environ. Nous avons donc choisi cette loi d'interpolation pour un lot de résistances Speer de 200 Ω ± 10 Ω à 0°C, spécifiées pour

cette application cryogénique. Les constantes A, B et K ont été déduites des valeurs de R mesurées à 77,1°K, 20,4°K et 4,2°K (azote, hydrogène et hélium liquides à une atmosphère).

L'association d'une résistance à fil de platine et d'une résistance à couche de carbone constitue alors un thermomètre fonctionnant sur tout l'intervalle 4,2°K-300°K.

Sur le montage, deux de ces couples de résistances sont placés aux extrémités du tube à décharge, en contact thermique étroit avec le verre. On peut ainsi mesurer l'homogénéité longitudinale de la température du tube, supposée être celle du gaz, et en suivre l'évolution temporelle avec un faible temps de réponse, de l'ordre d'une dizaine de secondes. Des essais systématiques ont montré que sur le montage définitif les variations longitudinales de température restaient inférieures à 0,1°C.

Dans notre dispositif, la mesure des températures se ramène donc à des mesures de résistances. Nous utilisons pour cela un montage en pont de Wheatstone, avec fil de compensation, excité en courant alternatif (40 Hz) par un oscillateur à très faible puissance ($< 10^{-8}$ W) qui élimine pratiquement toute possibilité d'autoéchauffement des résistances. L'équilibre du pont est détecté par comparaison de phase, avec une précision de l'ordre de 0,1 Ω.

Ce thermomètre nous a servi en particulier à vérifier la stabilité de la température du gaz d'expérience tout au long d'une série de mesures, sur une durée de l'ordre de quelques heures. Nous l'avons aussi utilisé pour mesurer l'échauffement moyen du gaz sous l'influence de l'impulsion d'allumage du plasma. Les résultats obtenus ont confirmé les résultats du paragraphe suivant que l'élévation de température ne dépassait jamais quelques dixièmes de degrés Kelvin dans les cas les plus défavorables (fréquence de récurrence élevée par exemple).

D. Création du plasma

L'allumage du plasma d'hélium est obtenu par application d'une haute tension continue pulsée, d'amplitude comprise entre 0 et 6 kV. La durée des impulsions rectangulaires, ainsi que la fréquence de récurrence sont variables dans d'assez larges limites. Par exemple, la période peut varier de 1 à 30 ms et la durée de 10 à 100 microsecondes. Les temps de montée sont de l'ordre de la microseconde. L'alimentation de haute tension comporte un dispositif qui annule rigoureusement la différence de potentiel aux bornes du plasma en dehors des impulsions, ceci afin d'éviter tout échauffement parasite du gaz d'électrons pendant la post-décharge. Les courants de crête mesurés pendant l'application de la tension sont de l'ordre de 1 ampère.

Il s'ensuit que la décharge dissipe dans des conditions normales de fonctionnement (récurrence 5 Hz, largeur 40 µs, tension 5 kV, intensité 1 ampère) une puissance de l'ordre du watt. Si cet apport

régulier d'énergie n'était pas évacué par la vaporisation du liquide cryogénique, il s'ensuivrait une rapide élévation de la température de l'hélium. Pour cette raison, le contact thermique entre la décharge et le bain cryogénique a été réalisé avec soin, au moyen de shunts en tresse de cuivre. Les mesures effectuées au niveau du tube à plasma n'ont alors jamais révélé d'élévations de température supérieures à quelques dixièmes de degré en régime permanent.

Nous avons vérifié la stabilité d'ensemble des paramètres de création du plasma en mesurant, par exemple, la densité électronique en un instant donné de la post-décharge. Les fluctuations observées ont toujours été inférieures à 0,5% et il est probable qu'elles étaient certainement dues à la chaîne de mesure.

L'ensemble des différents dispositifs que nous avons décrits nous a permis de créer des post-décharges d'hélium très pur, dans des conditions bien définies de température et de pression. Le diagnostic de ces plasmas a été effectué principalement par ondes centimétriques au moyen d'un appareillage que nous allons maintenant décrire.

E. Diagnostic du plasma

Dans notre dispositif expérimental, nous mesurons les caractéristiques du gaz d'électrons à l'aide d'un interféromètre hyperfréquence en bande X. Pour des mesures complémentaires, nous disposons d'un radiomètre à échantillonnage (température de rayonnement du plasma) et d'une chaine de mesure de la lumière émise sur différentes transitions, composée d'un monochromateur, de filtres sélectifs et d'un photomultiplicateur. Nous décrivons rapidement l'interféromètre, qui constitue la partie principale de notre système de mesure. Une description plus détaillée en a été faite dans notre article (Vauge-Boulmer 1970) et dans la thèse de 3ème cycle de J. Boulmer (1970).

a) Interféromètre hyperfréquence

On sait qu'il est possible de connaître la densité électronique d'un plasma à partir du déphasage qu'il apporte à une onde électromagnétique (Heald et Wharton 1961 , Goldstein 1955). Ce déphasage peut être mesuré par interférométrie. Notre interféromètre fonctionne en bande X, au voisinage de 8,87 GHz avec une puissance d'onde de sonde inférieure au microwatt. Cette caractéristique est essentielle pour l'étude des plasmas cryogéniques afin d'éviter tout échauffement du gaz électronique lors de la mesure. La sensibilité de l'interféromètre atteint 10^{-6} radian ce qui correspond dans notre cas à une densité électronique d'environ 10^{-6} cm^{-3}. La densité maximale mesurable est celle de la coupure pour l'onde de 8,87 GHz, soit 10^{12} cm^{-3} environ.

La figure IV.4 donne le schéma de l'appareil. C'est un interféromètre à deux ondes, l'une traversant le plasma (onde de sonde) et l'autre de référence dont la phase est réglable. Au lieu de comparer

directement le déphasage φ entre ces deux ondes, nous reportons cette mesure au niveau de deux ondes à fréquence intermédiaire (45 MHz) obtenues par un changement de fréquence classique à partir des ondes hyperfréquences primaires. Cette méthode permet d'une part d'utiliser des puissances de sondage très faibles et d'autre part de réduire notablement la bande de bruit autour du signal utile. La transposition dans une bande de radiofréquences permet aussi d'effectuer commodément le traitement des signaux (amplification, mesure de phase, etc.). Les deux ondes à 45 MHz sont ensuite combinées dans un comparateur de phase qui fournit une tension proportionnelle à leur déphasage. Quand celui-ci est très faible, cette tension varie linéairement avec le déphasage apporté par le plasma à l'onde de sonde et décrit ainsi la variation de densité électronique.

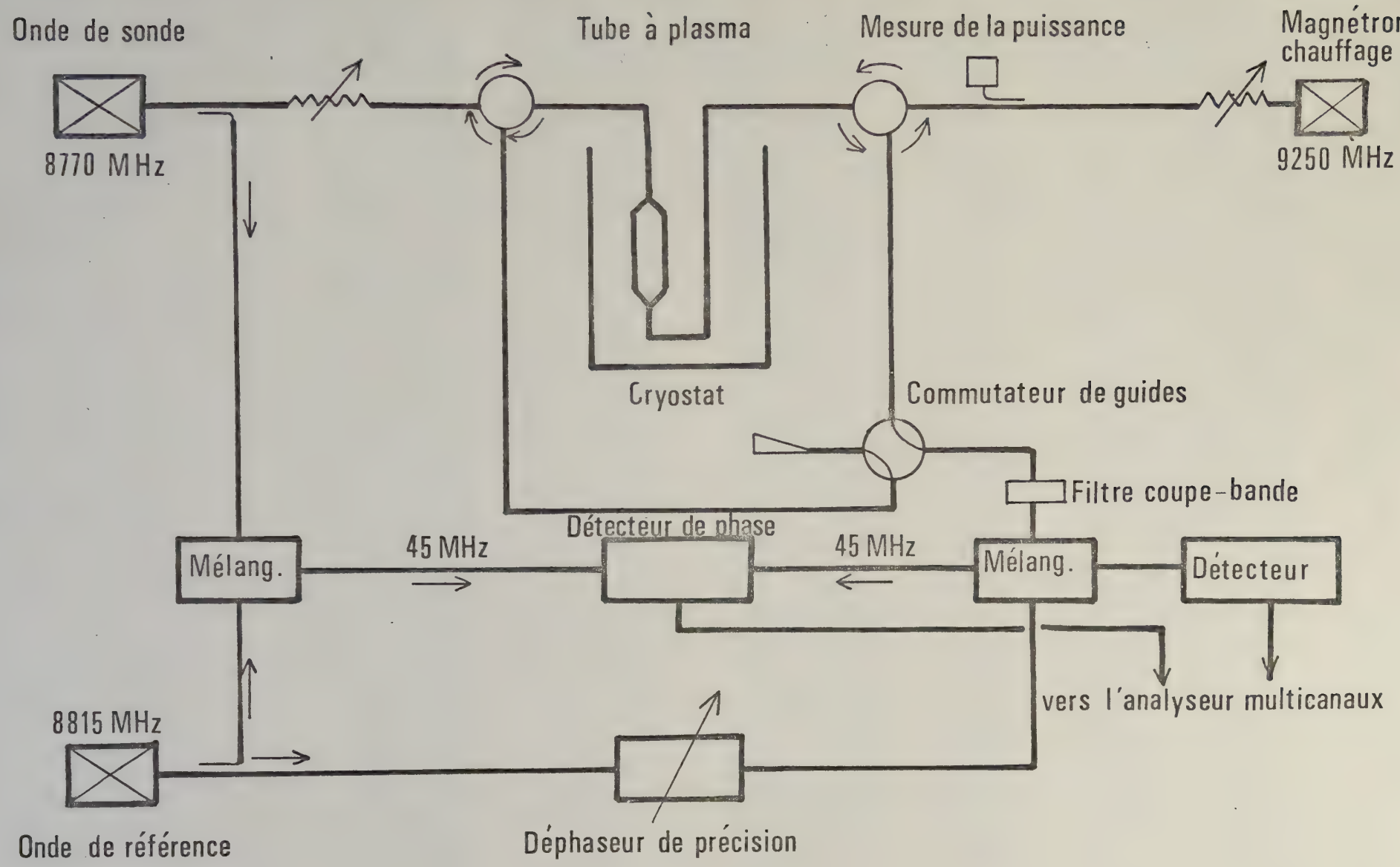
Sur la même figure est décrite la partie radiométrique. Une analyse détaillée en est faite dans un article de Delpech et Gauthier (1970). Nous y avons aussi schématisé le circuit d'onde de chauffage hyperfréquence. La source de puissance est un magnétron fonctionnant à 9200 MHz et dont l'alimentation est pulsée. Il est suivi d'un filtre passe-bande, à bande étroite afin d'éliminer les modes parasites susceptibles de perturber le fonctionnement du radiomètre. Le mélangeur précédant le système de mesure est protégé par un filtre coupe-bande centré sur 9200 MHz ayant une réjection de 50 dB dans une bande de 200 MHz. Nous avons ainsi constaté aucune interférence entre le magnétron et le radiomètre. La puissance hyperfréquence est mesurée avec une thermistance Hewlett-Packard étalonnée.

b) Instrumentation électronique

Elle constitue une partie importante des dispositifs précédents. Pour l'interféromètre, elle consiste essentiellement en une chaine d'amplificateurs à 45 MHz et d'un circuit mélangeur pour la détection du déphasage associé à la densité électronique.

Le radiomètre comporte un préamplificateur à faible bruit sur une bande passante de 600 MHz, qui a été construit par D. Bloyet (1971). La valeur efficace du signal radiométrique est obtenue par détection quadratique avec un cristal adapté.

En fait, l'essentiel de l'instrumentation électronique a été construit pour le traitement des signaux transitoires et repétitifs caractérisant les plasmas de psst-décharges. Ceci nous oblige en particulier à utiliser tous nos appareils selon une technique d'échantillonnage. Pour la mesure de la densité électronique, nous avons d'abord employé un échantillonneur analogique monocanal, décrit dans la thèse de J. Boulmer. Cet appareil nous a permis d'obtenir des résultats préliminaires très satisfaisants. Mais, de par sa nature, il faisait payer tout supplément de précision (par comptage d'un plus grand nombre de plasmas), d'un allongement redhibitoire de la durée de l'expérience. Par exemple, la prise des points d'une décroissance de densité, à quelques torrs et 4,2°K, nécessitait environ vingt minutes. Ceci posait en particulier de difficiles problèmes de stabilité thermique à moyen terme du plasma. Fort heureusement, les progrès de la technologie des circuits logiques intégrés ont permis



IV.4: Schéma de l'interféromètre hyperfréquence et circuits annexes.

de réaliser un échantillonneur multicanaux (8, 16, 32) directement compatible avec une imprimante et un perforateur de bande, réduisant d'autant la durée de l'expérience. Cet échantillonneur sera décrit en détail dans la thèse de 3ème cycle de F. Devos (1973). Un avantage supplémentaire de ce nouveau dispositif est la possibilité d'étudier les régimes transitoires de température du gaz, lors de la mise en froid ou du réchauffement. Les valeurs mesurées sur les différents canaux, à la fin de chaque cycle, sont imprimées, dans le cas de dépouillement manuel, ou perforées sur bande en vue d'un traitement par ordinateur.

L'ensemble de ces appareils constitue un dispositif très complet d'étude des plasmas cryogéniques ; nous allons rendre compte des résultats qu'il nous a permis d'obtenir à différentes températures.

Nous avons étudié des plasmas de post-décharge dans l'hélium à 295°K, 77°K et 4,2°K. A la température ordinaire (295°K), les mécanismes régissant l'évolution de la densité électronique sont maintenant raisonnablement bien connus. Nous avons mesuré le coefficient de diffusion ambipolaire de l'ion moléculaire He^+_2 et le coefficient de recombinaison effectif électron-ions entre 2 et 18 torrs environ. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs actuellement admises.

A 77°K, nous avons mesuré le coefficient de diffusion (donc, la mobilité) de He^+_3 et la fréquence de conversion $He^+_2 \longrightarrow He^+_3$, sur des décroissances de densité électronique, et résolu numériquement les équations couplées de l'évolution des diverses populations de particules. Les résultats obtenus complètent ceux de Gusinow et coll. (1970). L'hypothèse d'existence d'un ion négatif a été aussi examinée.

A 4,2°K, où il existait jusqu'à présent assez peu de données expérimentales, nous avons mesuré par des techniques de chauffage hyperfréquence le coefficient de diffusion de l'ion dominant - supposé être He^+_3 - ainsi que son coefficient de recombinaison à des pressions comprises entre 0,075 et 1,25 torr. Nous avons aussi obtenu une valeur du taux de création électronique qui pourrait s'interpréter par des collisions métastable-métastable.

---

2. RESULTATS DES MESURES A 295°K

Pour vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous avons relevé systématiquement des décroissances de densité électronique dans des post-décharges d'hélium à la température ordinaire pour dix valeurs de la pression, comprises entre 2 et 18 torrs. On sait que dans ces conditions, la diffusion ambipolaire est le mécanisme qui gouverne principalement la disparition des charges. Aux faibles pressions, inférieures à 1 torr environ, l'ion atomique He^+ est dominant. A plus haute pression il est progressivement remplacé par l'ion moléculaire He^+_2 dans une réaction de conversion du type :

$$He^+ + He + He \xrightarrow{k} He_2^+ + He$$

Oskam et Mittelstadt (1963)

La constante k variant comme le carré de la pression p (Phelps et Brown 1952), l'ion He^+_2 devient rapidement majoritaire quand p augmente. Il régit complètement la diffusion dès que la pression dépasse 3 torrs environ. La décroissance de la densité electronique s'effectue alors selon la loi :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_a \Delta n - \alpha n^2 \qquad (1)$$

où D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire et α le coefficient de recombinaison effectif.

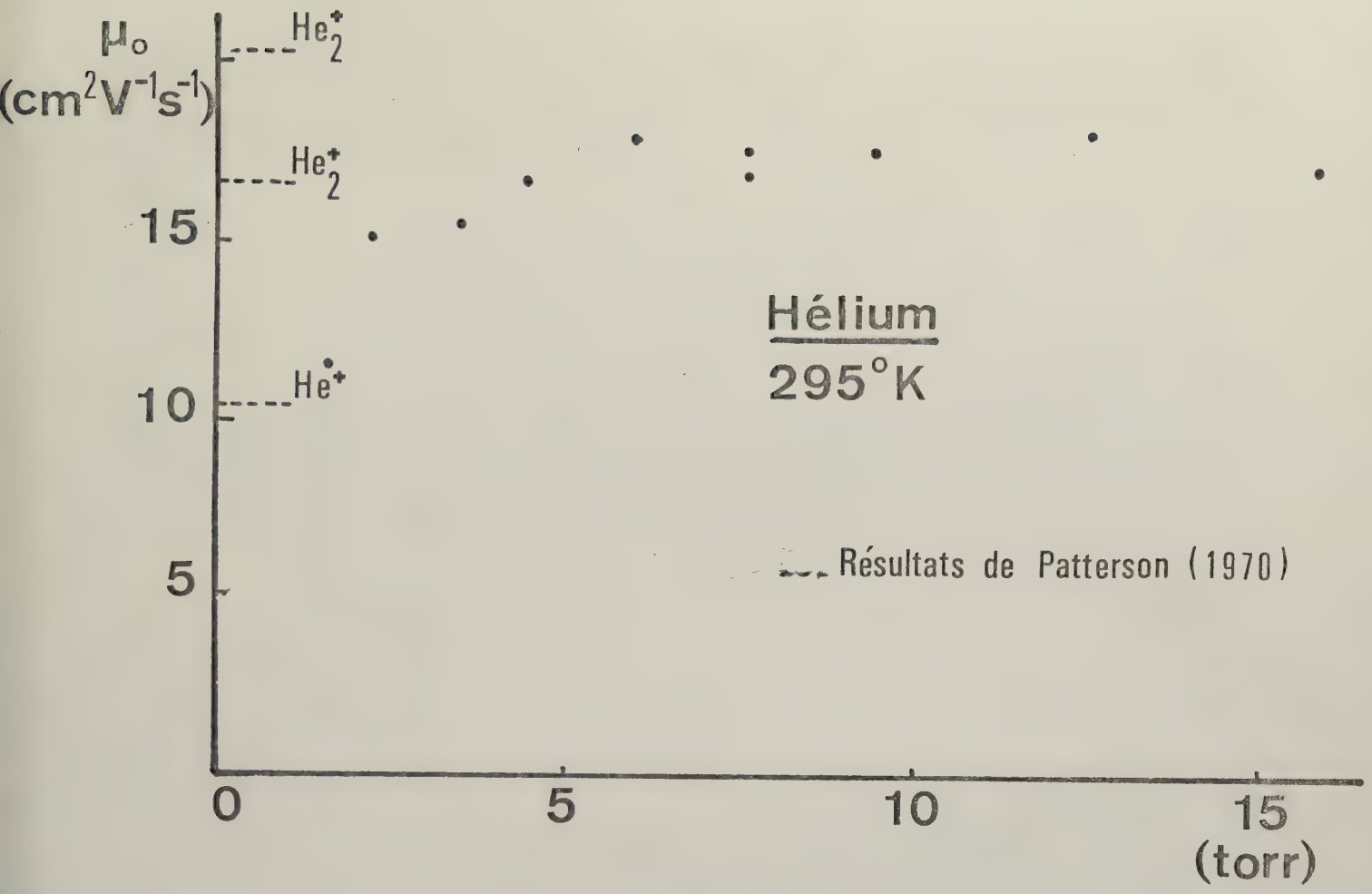
Au bout d'un temps suffisant pour que les modes supérieurs de diffusion se soient atténués et que les effets de la recombinaison soient devenus négligeables, il ne subsiste que le mode fondamental. La solution de l'équation (1) est alors :

$$n(t) = n_o \, e^{-\frac{D_a}{\Lambda^2} t}$$

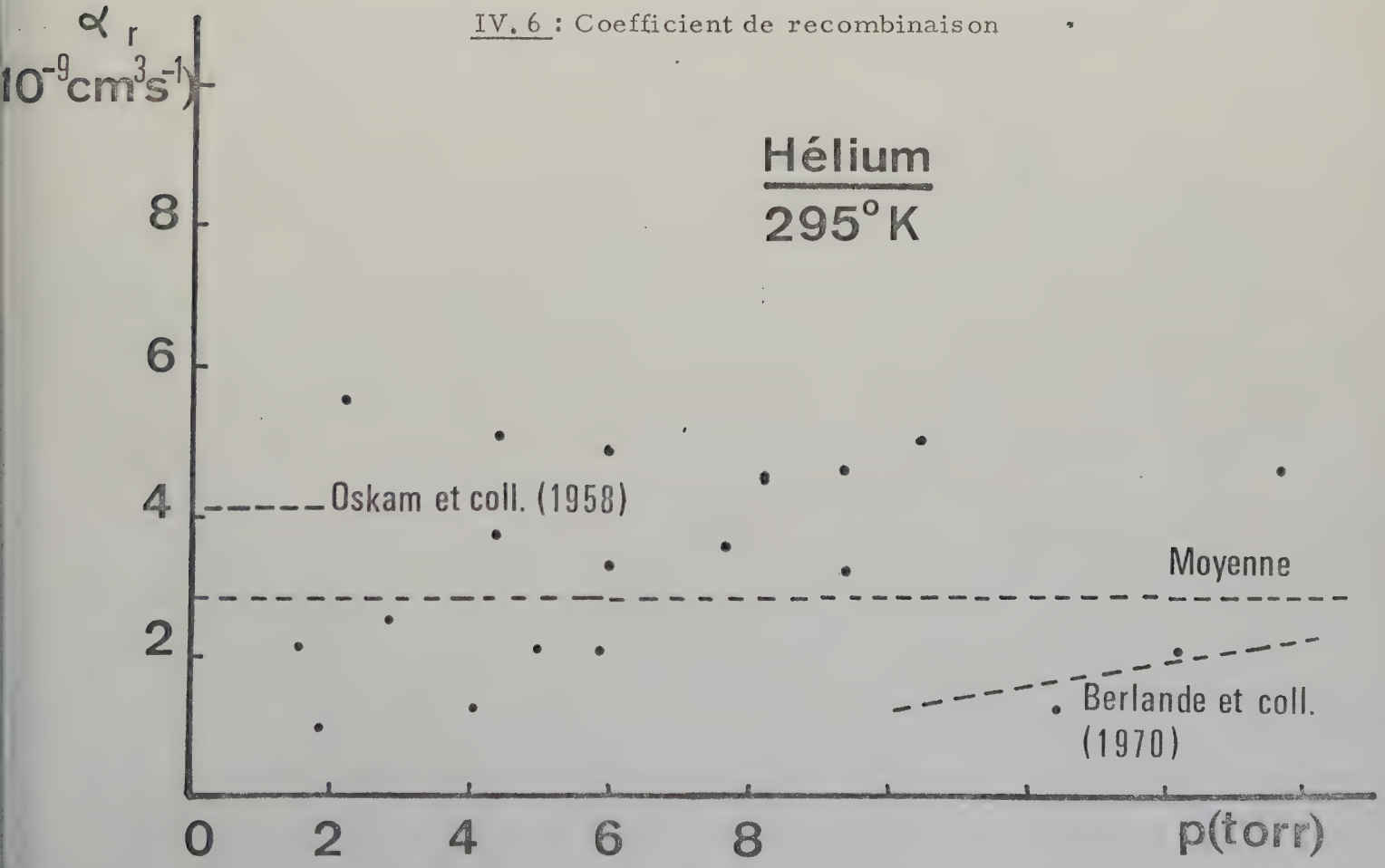
où Λ est la longueur de diffusion de l'enceinte et n_o la densité électronique initiale. Les courbes représentatives sont des droites de pente $-D_a/\Lambda^2$ dans un diagramme semi-logarithmique. Aux pressions supérieures, on sait que la recombinaison se manifeste par une inflexion positive des courbes n(t) au début de la post-décharge. La densité électronique est alors régie par l'équation non-linéaire (1). Des solutions analytiques approchées en ont été proposées par Oskam (1958) ainsi que Gray et Kerr (1960), dans le cas où les pertes par recombinaison sont faibles devant le terme de diffusion. Une solution plus générale ne peut s'obtenir que par intégration numérique, l'équation différentielle étant remplacée par une équation aux différences finies (Frommhold et Biondi 1968).

A l'aide d'un programme de calcul mis au point par J-C. Gauthier et F. Devos (1969) nous avons analysé nos points expérimentaux pour en déduire les coefficients D_a et α optimaux, aux

IV. 5 : Mobilités ioniques



IV. 6 : Coefficient de recombinaison



pressions comprises entre 2 et 18 torrs. Les résultats sont donnés en figures IV.5 et 6 . Malgré une dispersion des points relativement grande, la valeur moyenne du coefficient de recombinaison est en accord raisonnable avec les mesures d'Oskam et Mittelstadt (1958), ainsi que celles de Berlande et coll. (1970). La valeur moyenne retenue pour α est $\alpha = (2,8 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ cm^3 s^{-1}. Les variations, en fonction de la pression, de la mobilité de l'ion dominant (déduites de D_a) sont en accord excellent avec les valeurs généralement admises (cf. tableau récapitulatif des mesures de mobilité dans l'annexe 1). Nous obtenons une mobilité $\mu = 16,9 \pm 0,5$ cm^2 V s^{-1} pour l'ion He^+_2. Ceci ne préjuge évidemment en rien des mécanismes réels qui interviennent à la température ordinaire (collisions métastable-métastable, par exemple), mais cela montre qu'à partir du même modèle de plasma nos mesures donnent les mêmes résultats, et donc que l'hélium utilisé est d'une pureté comparable à celle qui est nécessaire aux expériences les plus précises.

---

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX A 77°K

A. Introduction

Après avoir vérifié, par ces mesures à la température ordinaire le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous avons entrepris une analyse des décroissances de densité électronique dans des post-décharges d'hélium à 77°K, pour des pressions comprises entre 0,61 et 7,90 torr . Le montage utilisé est décrit en figure IV.1.Il est constitué principalement par l'interféromètre échantillonné multicanaux décrit précédemment. Dans ce montage, nous pouvons aussi appliquer une onde de chauffage hyperfréquence de moyenne puissance (200 mW environ) à des instants précis de la post-décharge, pour observer la réponse du plasma à une élévation brusque de sa température électronique. Toutefois, cette technique de diagnostic (qui sera décrite et utilisée dans les mesures à 4,2°K) sert simplement ici à vérifier, par un procédé indépendant, la cohérence de nos mesures au fur et à mesure de leur progression. De même, nous observons à titre de contrôle la lumière émise par la post-décharge, au moyen d'une fibre optique et d'un photomultiplicateur échantillonné. La stabilité de la température du gaz est assurée à quelques dizièmes de degrés Kelvin, autour de 77°, en mettant le tube à décharge en contact thermique étroit avec un bain d'azote liquide, contenu dans l'enceinte intérieure du cryostat.

Parmi toutes les mesures qu'il nous était possible d'effectuer, grâce à l'ensemble de nos moyens de diagnostic, nous avons choisi de relever systématiquement des décroissances de densité électronique, et d'en déduire les mécanismes dominants à 77°K, pour différentes pressions. Il existe deux raisons à ce choix. D'une part, la technique de diagnostic impulsionnel (par chauffage hyperfréquence) dans l'hélium au voisinage de 80°K a fait l'objet d'une étude détaillée de Gerardo et Gusinow (1970). D'autre part, les seules études systématiques de décroissance de densité (Goldan et coll. 1965, Kaplafka et coll. 1968) dans les mêmes plasmas ont été remises en cause récemment, par Gerardo et Gusinow, à propos de l'interprétation du mode de recombinaison électronique. Nous avons donc repris ces expériences ; par confrontation de nos résultats avec ceux de la méthode de diagnostic impulsionnel, nous avons précisé les mécanismes régissant la densité électronique des post-décharges d'hélium à 77°K, dans un large intervalle de pression. Nous en déduisons des valeurs de coefficients réactionnels qui étaient précédemment très mal connues, et confirmons les mesures de la mobilité de He^+_3, obtenues notamment par Patterson (1970).

B. Processus régissant la densité électronique à 77°K

Les mesures de Gerardo et Gusinow (1970) ont montré que pour des pressions d'hélium supérieures à 15 torrs environ, des densités électroniques n et de métastables (atomiques) M supérieures à 10^9 cm^{-3} et 5.10^{10} cm^{-3} respectivement, la disparition des électrons était régie presque exclusivement par deux processus : d'une part, la recombinaison sur un ion majoritaire (He^+_3), d'autre part, une

création par collisions entre métastables atomiques. La densité électronique n et la densité de métastables M évoluent alors selon les équations :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 + \frac{1}{2}\beta M^2 \qquad (*)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2 - \frac{D_M}{\Lambda^2} M + (f \alpha n^2)$$

(*) Le facteur 1/2 dans le terme de source rend compte du fait que deux métastables sont nécessaires pour créer un seul électron.

Dans ce système, α est le coefficient de recombinaison, β le taux de création électronique (cf. chapitre I) dans la réaction :

$$He_M + He_M \longrightarrow He^+ + He + e \qquad \text{(Phelps 1955)}$$

et Λ^2/D_M est la constante de temps de diffusion des métastables (sur leur mode fondamental, pour simplifier) ; D_M est le coefficient de diffusion et Λ la longueur de diffusion principale, égale ici à 0,156 cm.

Le facteur f est appelé coefficient de recyclage des métastables. Il décrit d'une façon générale le repeuplement du niveau métastable par la recombinaison. Un des résultats obtenus par Gerardo et Gusinow est que $f \alpha n^2$ est très faible devant les termes de pertes.

Le modèle de plasma défini par ces deux équations semble jouer un rôle fondamental pour les plasmas cryogéniques. Il explique les observations expérimentales à 77°K, aux pressions supérieures à une dizaine de torr , (correspondant à une densité de neutres de 10^{18} cm^{-3} environ), ainsi qu'à 4,2°K, comme nous le montrons plus loin. Toutefois, il se révèle incomplet, voire inexact à 77°K aux pressions inférieures à 10 torr environ, en raison de l'influence non négligeable de la conversion ionique et de la diffusion.

Nous avons donc choisi d'étudier l'intervalle de pression 0,6 à 8 torr . A 0,6 torr, nous montrons que le comportement des électrons est essentiellement régi par la diffusion, comme c'est le cas à la température ordinaire, pour des pressions moyennes ; à 8 torrs, le modèle cryogénique défini plus haut commence à être valable. De ce fait, nous observons, sans solution de continuité et sans modification de la température du gaz, la transition entre une post-décharge "classique" et une post-décharge cryogénique.

L'ensemble des phénomènes que nous avons observés peut s'expliquer par les interactions entre les particules suivantes :

- des électrons, de concentration n_e par cm^3
- des ions atomiques He^+, (n_1 par cm^3)
- des ions moléculaires He_2^+, (n_2 par cm^3)
- des ions triatomiques He_3^+, (n_3 par cm^3)
- des métastables (vraisemblablement 2^3S), (M par cm^3).

Compte tenu des conversions, de la diffusion et de la recombinaison, les équations d'évolution de chaque population s'écrivent :

$$\frac{dn_e}{dt} = -n_e \sum_{i=1}^{3} \alpha_i n_i - \sum_{i=1}^{3} \frac{D_{ai}}{\Lambda^2} n_i + \frac{1}{2}\beta M^2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{D_{a1}}{\Lambda^2} n_1 + \frac{1}{2}\beta M^2 - k_1 p^2 n_1 - \alpha_1 n n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{D_{a2}}{\Lambda^2} n_2 + k_1 p^2 n_1 - k_2 p^2 n_2 - \alpha_2 n n_2$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\frac{D_{a3}}{\Lambda^2} n_3 + k_2 p^2 n_2 - \alpha_3 n n_3$$

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{D_M}{\Lambda^2} - \beta M^2 - A p^2 M + n \sum_{i=1}^{3} f_i \alpha_i n_i$$

La plupart des coefficients dépendent de la température électronique T_e, aussi étudierons nous ces phénomènes suffisamment loin dans la post-décharge pour que le gaz des électrons ait relaxé vers sa température d'équilibre. En pratique, ainsi que nous l'avons vérifié, il en est ainsi quelques centaines de microsecondes après la fin de la décharge continue.

Dans ces équations, p est la pression du gaz, D_{ai} est le coefficient de diffusion ambipolaire de l'ion i ; Λ est la longueur caractéristique de diffusion, supposée sur le mode fondamental, α_i est le coefficient de recombinaison électronique de l'ion i ; A, β, k_1 et k_2 sont les taux des réactions suivantes :

$M + He + He \xrightarrow{A} M_2 + He$	désexcitation sur les neutres
$M + M \xrightarrow{\beta} He^+ + He + e$	collision à deux métastables
$He^+ + He \xrightarrow{k_1} He_2^+$	conversion ion atomique-ion moléculaire
$He_2^+ + He \xrightarrow{k_2} He_3^+$	conversion ion moléculaire-ion triatomique

Certains de ces coefficients sont connus,à 77°K, par des mesures antérieures (ch.II). Ils sont rappelés dans le tableau 1 :

$\beta = 2.10^{-9}\ cm^3 s^{-1}$	
$A = 3.10^{-3}\ s^{-1}\ torr^{-2}$	Phelps et Molnar (1953)
$D_M p = 42\ cm^3\ s^{-1}$	Fitzsimmons et coll. (1968)
$D_{a1} p = 22,9\ (1+T_e/T)\ cm^2 s^{-1}$	Patterson (1968)
$D_{a2} p = 23,5\ (1+T_e/T)\ cm^2 s^{-1}$	"
$D_{a3} p = 25,6\ (1+T_e/T)\ cm^2 s^{-1}$	"
$(k_1 p^2)^{-1} = 3.8.10^{-4} p^{-2} s$	"
$(k_2 p^2)^{-1} \gg (k_1 p^2)^{-1}$	"
$\alpha_1 \leqslant \alpha_3$	"
$\alpha_2 \leqslant \alpha_3$	
$\alpha_3 = 3.4.10^{-6}\ cm^3\ s^{-1}$	Gerardo-Gusinow 1971

Les valeurs de β , A, k_1 et k_2 doivent être considérées comme des ordres de grandeur. Dans notre cas, la longueur fondamentale de diffusion Λ est égale à 0,156 cm.

Chacun des termes du système décrit donc un phénomène précis. Seul le terme de recyclage des métastables :

$$n \sum_{i=1}^{3} f_i \alpha_i n_i \quad \ldots\ldots$$

que nous utilisons, comme Gerardo et Gusinow,regroupe un ensemble de processus de gain à partir de recombinaisons de chaque type d'ion He^+_i . Les coefficients f_i sont la proportion relative d'ions d'espèce i qui aboutissent au niveau métastable atomique après recombinaison.

Nos observations expérimentales, ainsi que celles de Gerardo et Gusinow, semblent indiquer que la contribution principale à ce terme provient de He^+. En effet, dans des conditions de pression équivalentes à quelques torrs, où He^+_2 et He^+_3 composent l'essentiel de la population ionique, nous avons observé par application d'une onde de chauffage hyperfréquence que la diminution des termes de recombinaison n'avaient pas d'effet appréciable sur le terme de recyclage. Nous en déduisons que dans ces conditions, les produits de

recombinaison de He^+_2 et He^+_3 n'aboutissent pas au niveau métastable M. Dans l'hypothèse où celui-ci est le triplet 2^3S, He^+_2 et He^+_3 aboutiraient à un métastable moléculaire par recombinaison, selon la réaction :

$$He^+_{2,3} + e \longrightarrow He(^3\Sigma_u^+)$$

Le modèle général, adapté à chaque domaine de pression, permet d'interpréter les décroissances de densité électronique que nous avons mesurées.

Celles-ci sont représentées sur les figures IV.7a, b et c. L'intervalle de densité exploré est compris entre 10^{10} et 10^{16} cm^{-3}. Selon la pression p, les courbes présentent des formes différentes . Pour p inférieur à 1 torr environ, ce sont des droites presque parfaites dans un diagramme semi-logarithmique ; cela traduit une diffusion ambipolaire sur un ion majoritaire. Au-delà de 1 torr, les courbes s'infléchissent, au voisinage de 5.10^8 cm^{-3}. L'effet est particulièrement net vers 2 torr . Nous interprétons cet effet par l'apparition du terme de source électronique, ainsi que nous le verrons plus loin.

Faibles pressions (p < 1 torr)

Dans cet intervalle, la diffusion ambipolaire sur un ion dominant régit la décroissance de densité, qui est de la forme :

$$n(t) = n_0 \, e^{-t/\tau}$$

où $\tau = \frac{\Lambda^2}{D_a}$

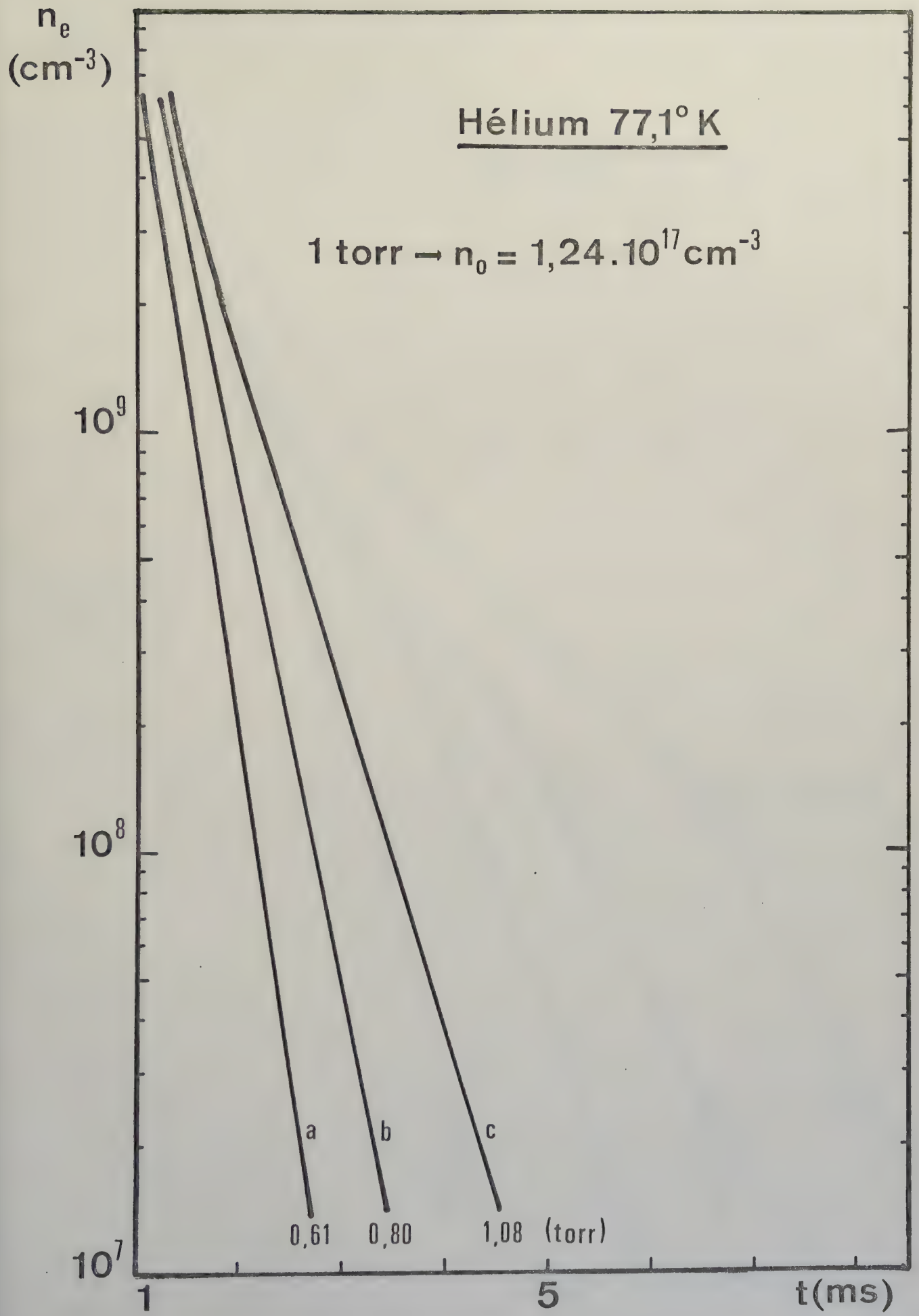
Λ est la longueur de diffusion et D_a le coefficient de diffusion ambipolaire.

Si la nature de cet ion ne change pas avec la pression, on sait que la quantité $D_a p$ est une constante (à une température de gaz et une température électronique déterminée) ; elle est aussi linéairement proportionnelle à la mobilité de l'ion (cf. ch.II).

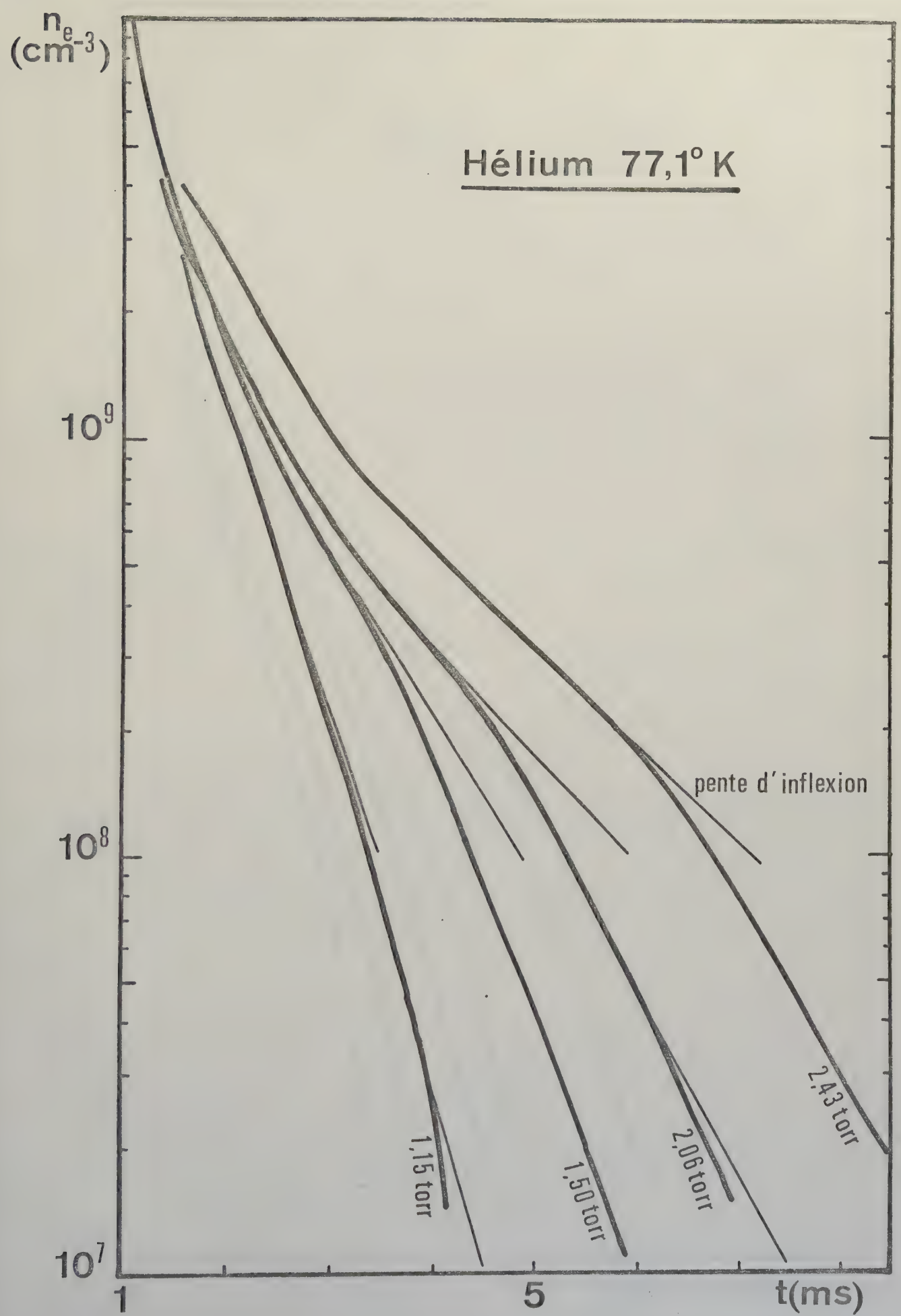
La pente des droites log n(t) à 0,61, 0,80 et 1,05 torr , ainsi que la pente finale de diffusion aux autres pressions donnent les $D_a p$ représentés en figure IV.8.

Ces valeurs se répartissent autour d'une droite horizontale, d'ordonnée $D_a p = 55 \pm 3$ cm^2 s^{-1} ; (l'incertitude est ici égale à l'écart-type) . On en déduit une mobilité voisine de 19,3 $cm^2/V.s$.

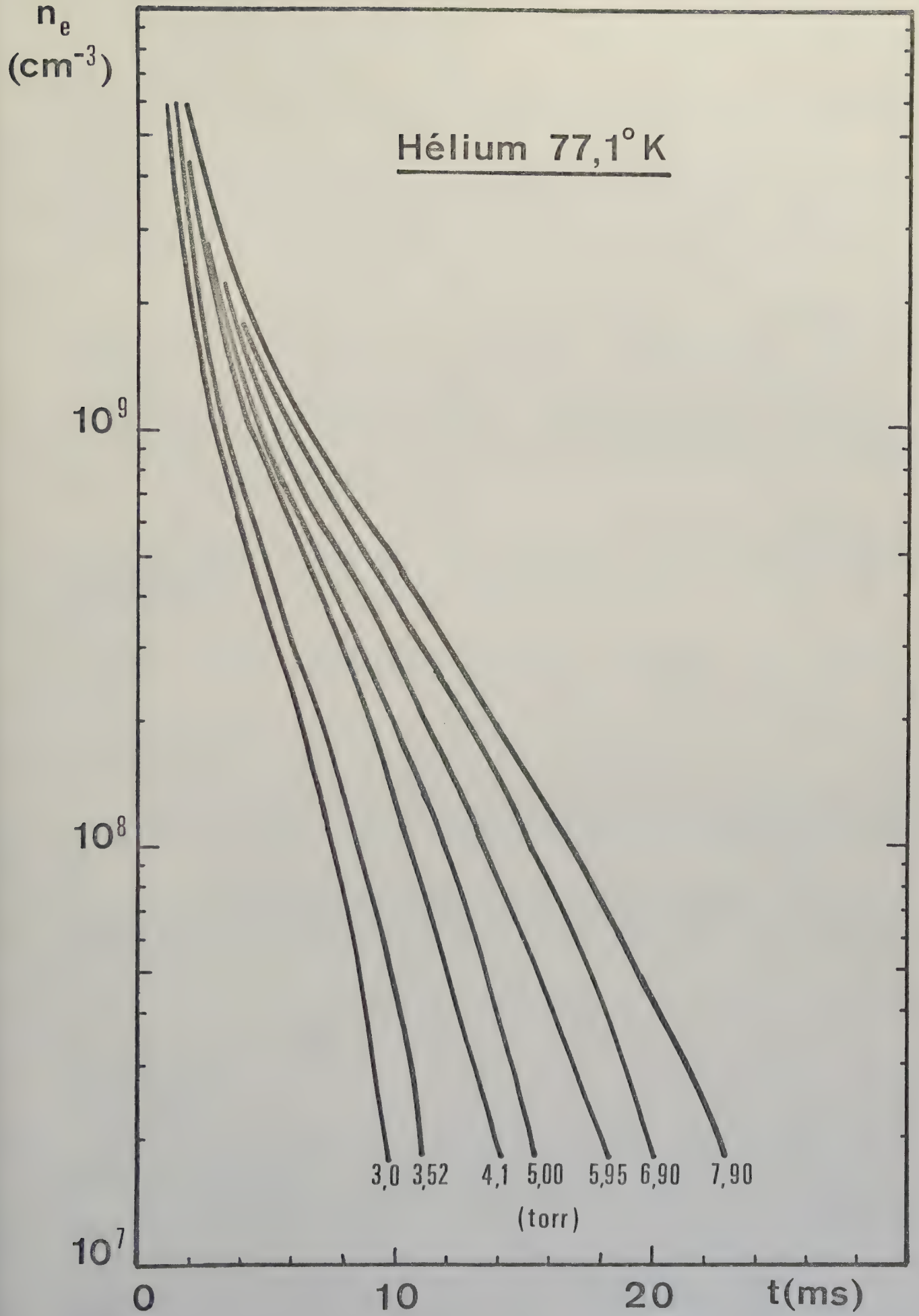
Par comparaison avec les résultats de Patterson ($D_a p = 51,2$ cm^2/s) nous pensons que l'ion correspondant est He^+_3, puisque He^+_2



IV.7 : Décroissances de densité électronique a)



IV.7 : Décroissances de densité électronique b)



IV. 7 : Décroissances de densité électronique c)

et He^+ ont des mobilités plus faibles (voir annexe bibliographique), situées nettement en dehors de l'intervalle $D_a p = 55 \pm 3$ cm^{2}s^{-1}.

Cet ion (He^+_3) est donc dominant dans l'intervalle de pression étudié. En utilisant ce résultat et les équations générales du paragraphe précédent, adaptées au cas des pressions inférieures à 1 torr, nous allons estimer la constante de conversion k_2 ($He^+_2 \rightarrow He^+_3$), dont Patterson n'a donné qu'un ordre de grandeur.

A ces pressions, nos mesures (courbes IV.7a) indiquent une disparition des charges par diffusion ambipolaire, prédominant nettement sur les mécanismes non-linéaires de recombinaison. Nous négligeons donc ceux-ci dans notre modèle, ainsi que le facteur de recyclage qui en dépend directement. D'autre part, la décroissance rigoureusement exponentielle de la densité électronique implique que le terme de source $1/2\ \beta M^2$ soit négligeable devant les termes de diffusion, ceux-ci devant se réduire rapidement ($t \gtrsim 1$ ms environ) à la diffusion de He^+_3 seul.

Dans l'équation qui régit la densité M des métastables, les termes du second membre ont des importances relatives très inégales. En effet, pour une densité moyenne de métastables de l'ordre de 10^{10} cm^{-3}, et une pression de 1 torr, on a :

$$\frac{1}{2}\beta M^2 = 2.10^{11}\ s^{-1}cm^{-3}\ Ap^2M = 3.10^7\ s^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{D_M M}{\Lambda^2} = 1{,}7\ 10^{13} s^{-1}$$

pour les coefficients donnés dans le tableau 1.

On voit que dans ces conditions le terme de diffusion domine toujours (sauf peut-être au début de la post-décharge, si $M > 10^{12}$ cm^{-3}).

Par ailleurs, les temmes de diffusion ionique dépendent de la température électronique. Selon Ingraham et Brown, et un calcul que nous donnons plus loin, il ne semble pas que l'apport d'électrons à 15 eV par la réaction

$$M + M \longrightarrow He^+ + He + e + 15\ eV$$
$$(19{,}8\ eV) + (19{,}8) \qquad (24{,}6\ eV)$$

Il est facile de voir si de telles densités peuvent être atteintes, au début de la post décharge. Supposons en effet que l'énergie apportée par l'impulsion de haute tension (environ 0,1 Joule) soit entièrement utilisée à créer des ions He^+ (densité initiale 10^{13} cm^{-3}) et des métastables, d'énergie moyenne 20 eV. L'ionisation de tout le volume du tube prélève environ 1 mJ. Dans le cas d'un rendement égal à l'unité, l'énergie excédentaire est suffisante pour créer initialement quelques 10^{15} métastables par unité de volume, au maximum. La densité de 10^{12} cm^{-3} peut donc être atteinte au début de la post-décharge, où l'on ne peut alors négliger $1/2\ \beta M^2$.

modifie la température électronique de plus de quelques degrés Kelvin au voisinage de 80°K.

Nous prendrons donc dans la suite des calculs :

$$D_{ai} = D_i \, (1+T_e/T) \simeq 2 \, D_i$$

Dans ces conditions le système général se réduit à :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D_{a1}}{\Lambda^2} n_1 - \frac{D_{a2}}{\Lambda^2} n_2 - \frac{D_{a3}}{\Lambda^2} n_3$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\left(\frac{D_{a1}}{\Lambda^2} + k_1 p^2\right) n_1 + \frac{1}{2} \beta M^2$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{D_{a2}}{\Lambda^2} + k_2 p^2\right) n_2 + k_1 p^2 n_1$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\frac{D_{a3}}{\Lambda^2} n_3 + k_2 p^2 n_2$$

$$\frac{dM}{dt} \simeq -\frac{D_m}{\Lambda^2} M$$

avec la condition de neutralité $n = n_1 + n_2 + n_3$

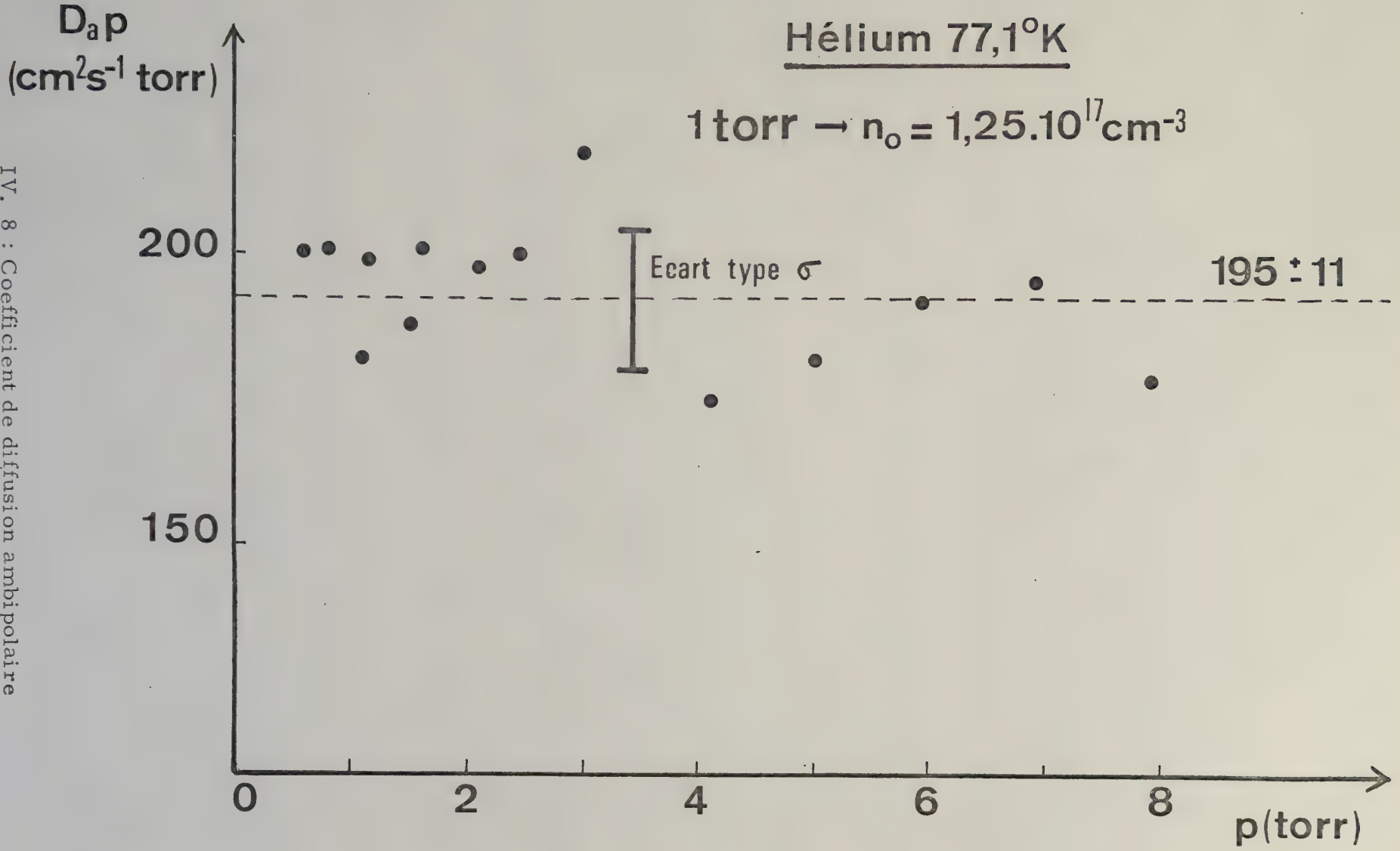
Ce système est linéaire et du premier ordre. On peut donc le résoudre analytiquement. En supposant qu'à l'instant initial le seul ion présent dans la décharge soit He^+, en concentration N_{10}, et que la densité de métastables soit alors M_o, on obtient :

$$n_1(t) = N_{10} e^{-t/T_1} \quad \text{où} \quad \frac{1}{T_1} = 2\left(\frac{D_{a1}}{\Lambda^2} + \frac{D_m}{\Lambda^2}\right) = 2\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_m}\right)$$

$$n_2(t) = k_1 p^2 N_{10} T_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_2}}\right) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{D_a}{\Lambda^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

$$n_3(t) = k_1 k_2 p^4 N_{10} T_2 \left[T_3\left(1 - e^{-\frac{t}{T_3}}\right) + T_4\left(1 - e^{-\frac{t}{T_4}}\right)\right] e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$

$$M(t) = M_o e^{-\frac{t}{\tau_m}} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\tau_3} = \frac{D_{a3}}{\Lambda^2}, \quad \frac{1}{T_3} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_4} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_3}$$



IV. 8 : Coefficient de diffusion ambipolaire de He_2^+

Compte tenu des $D_{a1,2,3,M}$ et de Λ (donnés dans le tableau 1), on obtient pour ces différentes constantes de temps, les valeurs numériques :

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_m	T_1	T_2	T_3	T_4
$\tau / 10^{-3} p$ (s)	0,532	0,518	0,476	0,290	0,0938	0,0795	0,245	0,0604
$1/\tau / 10^{3} p^{-1}$ (s^{-1})	1,88	1,93	2,10	3,44	10,64	12,57	4,03	16,60

Dans les expressions de $n_1(t)$, $n_2(t)$ et $n_3(t)$, la constante numérique la plus mal connue est k_2. Selon Patterson, elle doit être supérieure à k_1. Prenons comme valeur d'essai $k_1=k_2$ pour calculer les différentes densités ioniques. Nous avons représenté en figure IV.9 l'évolution de ces densités, normalisées à N_{10}, pour une pression de 0,6 torr. On voit qu'avec cette valeur de k_2 l'ion He^+_3 ne peut pas être majoritaire dans l'intervalle 1 à 2,5 millisecondes où nous mesurons la densité. Pour qu'il le devienne, un calcul simple montre que k_2 doit être au minimum égal à 13 k_1 environ. Cette valeur étant un seuil, il est probable que la valeur réelle est plus élevée encore. Pour rendre compte de nos mesures à 0,61 et 0,80 torr, il faudrait que k_2 soit égal ou supérieur à 20 k_1, c'est-à-dire $k_2 \geqslant 5{,}3.10^4$ s^{-1} $torr^{-2}$.

Nous pouvons conclure de ce résultat que la fréquence de conversion de He^+_2 en He^+_3 est au minimum 20 fois plus élevée que la fréquence de conversion de He^+ en He^+_2.

Nous allons maintenant étudier comment se modifient les processus décrits précédemment dans le domaine des pressions moyennes, de l'ordre de quelques torr.

Moyennes pressions ($1 < p < 5$ torr environ)

Sur l'expression obtenue au chapitre précédent, on voit que la densité $n_3(t)$ d'ions triatomiques He^+_3 est une fonction très rapidement croissante de la pression p. Compte tenu de la dépendance en p de T_2, T_3, T_4 elle croît comme p^6, alors que $n_2(t)$ n'augmente que proportionnellement à p^3. Il s'ensuit que la prédominance de He^+_3 sur He^+_2 qui était déjà très nette à 0,6 torr, devient absolue aux pressions supérieures. Nous pouvons donc, sans grande erreur, négliger les densités n_1 et n_2 d'ions He^+ et He^+_2 devant n_3 dans les équations décrivant l'évolution de la post-décharge aux pressions supérieures à un torr environ. Le plasma est donc alors régi par un ion unique.

A ces pressions, la diffusion ambipolaire perd progressivement son importance, puisqu'elle varie comme p^{-1}. Le terme de recombinaison $\propto n^2$ n'est plus négligeable devant le terme de diffusion $D_{a3} n / \Lambda^2$ comme le montre un rapide calcul d'ordres de grandeur ; c'est ainsi par exemple que les deux termes deviennent égaux, à 1,25 torr, pour une densité électronique moyenne de 5.10^8 cm^{-3}.

D'autre part, pour les mêmes raisons, le terme de desexcitation par collision métastable-métastable $\beta_2 M^2$ n'est plus négligeable devant le terme de diffusion $D_m M / \Lambda^2$, d'autant plus que le nombre initial de métastables M_o étant certainement une fonction croissante de la pression, l'importance du terme quadratique augmente rapidement. Le terme de source électronique $1/2\, \beta M^2$ commence alors à se manifester. C'est effectivement ce que l'on constate, par l'apparition de l'"afterpulse" (ou post-impulsion) consécutif à l'application d'une impulsion de chauffage.

En raison de ces différents processus, nous proposons le modèle suivant pour décrire les post-décharges dans l'hélium à 77°K, aux pressions moyennes :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha_3 n_3^2 - \frac{D_{a3}}{\Lambda^2} n_3 + \frac{1}{2}\beta M^2 \qquad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2 - \frac{D_m}{\Lambda^2} M \qquad \text{et } n = n_3$$

Dans l'équation d'évolution de la densité de métastables, nous ne tenons pas compte de la désexcitation par collision avec deux neutres, négligeable, ni du facteur de recyclage, pour la raison, vérifiée expérimentalement, que ce terme est très faible quand He^+_3 est l'ion dominant.

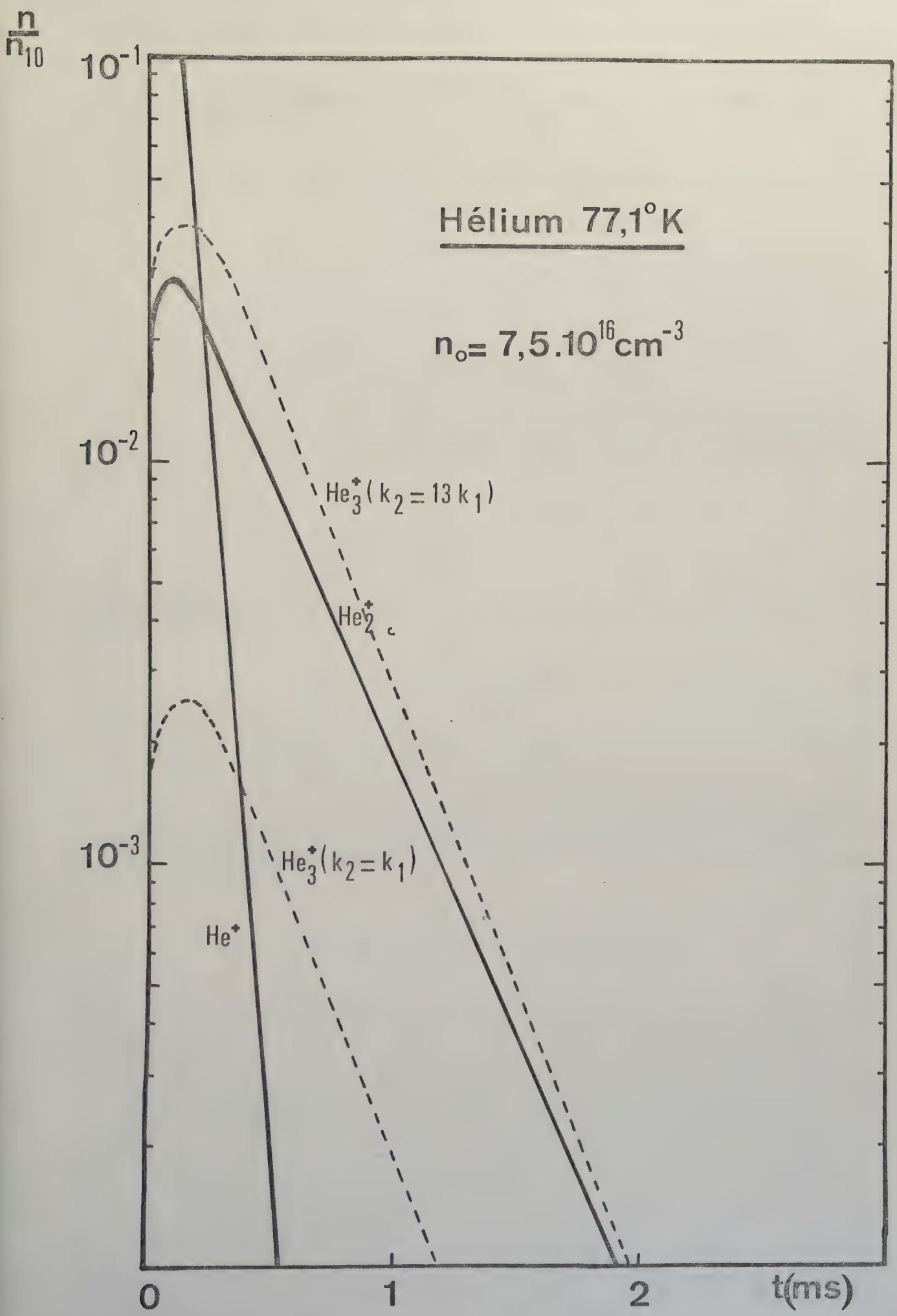
Le système formé par les deux équations précédentes, étant non linéaire, il est impossible de le résoudre analytiquement. On peut cependant en déduire des indications qualitatives sur la forme des décroissances de densité auxquelles il conduit.

Tout d'abord, il explique l'inflexion observée sur les décroissances expérimentales au voisinage de quelques 10^8 électrons par cm^3. Au point d'inflexion de coordonnées n_I, t_I, on a $d^2n/dt^2 = 0$; soit, en dérivant la première équation et en y reportant la seconde :

$$\left.\frac{d^2n}{dt^2}\right|_{t=t_I} = -\left(2\alpha_3 n_I + \frac{1}{\tau_3}\right)\left.\frac{dn}{dt}\right|_{t=t_I} - \beta M_I^2\left(\beta M_I + \frac{1}{\tau_m}\right) = 0$$

où M_I est la densité de métastables au point d'inflexion.

Si l'on prend par exemple la décroissance de densité expérimentale, obtenue pour p = 1,50 torr, et qu'on y mesure graphiquement


n/n10
10-1
10-2
10-3
Hélium 77,1°K
no= 7,5.10^16 cm^-3
He3+ (k2 = 13 k1)
He2+
He3+ (k2 = k1)
He+
0
1
2
t(ms)

la densité et la pente au voisinage du point d'inflexion (t_I = 2,9 ms) on obtient :

$$n_I = 5.10^8 \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \left.\frac{dn}{dt}\right|_{t=t_I} = -4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs, jointes aux estimations des coefficients α, β, D_{a3} et D_m du tableau 1, conduisent à une densité de métastables M_I égale à 10^{10} cm^{-3} environ, au point d'inflexion. Cet ordre de grandeur, tout à fait plausible, semble justifier le modèle adopté. On peut préciser ces estimations en résolvant numériquement le système d'équations (2) à l'aide des coefficients du tableau (1) Par un ajustement de n_o et M_o, nous avons reconstitué l'évolution de la densité électronique à différentes pressions. Toutefois, comme nous ne disposions pas simultanément des valeurs expérimentales de n_o et M_o, cette méthode n'apporte pas de précision supplémentaire sur les valeurs numériques des différents coefficients.

Fortes pressions (p > 5 torr)

Dans ce domaine, les pertes par diffusion deviennent négligeables devant les autres processus. Le système général se réduit alors à :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 + \frac{1}{2}\beta M^2$$

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2$$

qui sont les équations par lesquelles nous caractérisons le régime "cryogénique" de la post-décharge. Ce système est intégrable analytiquement, aussi obtient-on pour l'évolution de la densité électronique :

$$n(t) = \left[\alpha t + \frac{1}{n_o} + \frac{\beta}{2} M_o^2 \, \frac{t}{1+\beta M_o t}\right]^{-1}$$

où n_o et M_o sont les densités initiales d'électrons et de métastables respectivement. Ce modèle de plasma n'est valable qu'à des instants pas trop éloignés dans la post-décharge, tels que le terme de création électronique 1/2 βM^2 reste toujours grand devant les pertes par diffusion. La densité de métastables décroissant continûment, il est clair qu'il existe forcément un instant T_M, où les deux termes s'égalisent et où le modèle tombe en défaut. En toute rigueur, la diffusion doit être conservée dans le modèle de plasma "cryogénique", mais elle n'intervient que comme une perturbation. C'est de cette façon que nous mesurons le coefficient de diffusion de l'ion dominant à 4,2°K.
Ce modèle justifie la forme des décroissances de densité observées sans faire appel à des ions négatifs (Gerber et Gusinow 1971) qui devraient alors exister en très forte quantité, comparable à celle de He^+_3, et constituer l'essentiel de la population de charges négatives, contrairement à ce que l'on observe.

4. RESULTATS DES MESURES à 4,2°K

Nous avons étudié plus particulièrement les processus régissant une post-décharge d'hélium refroidie à 4,2°K. A cette température, la diffusion des particules est comparativement très faible, et la disparition des charges s'effectue principalement par recombinaison, associée à un important terme de source électronique.

Contrairement à ce qui a été établi (notamment par Gerardo et Gusinow) pour les post décharges à 77°K, il n'existe encore pas d'identification formelle de la nature de ce terme de source. Il nous paraît cependant très probable que l'on puisse ainsi l'interpréter au moyen de collisions ionisantes entre métastables, d'autant plus que les modèles de plasma qui supposent cela se trouvent confirmés par l'observation expérimentale. Une justification directe aurait pu être apportée par des mesures d'absorption optique sur des transitions atomiques ou moléculaires aboutissant à ces niveaux métastables, mais cela aurait entrainé des modifications très importantes de notre système expérimental, difficilement compatibles avec les autres dispositifs déjà en place qui étaient destinés avant tout à préciser les principaux mécanismes des plasmas cryogéniques. L'étude optique de ce terme de source est actuellement entreprise dans le groupe d'Electronique des Gaz, principalement par J. Boulmer. On peut donc penser que des mesures directes viendront bientôt confirmer nos hypothèses qui ont permis jusqu'à présent d'interpréter toutes les observations.

Nous proposons donc un modèle de plasma à 4,2°K qui met en jeu des processus comparables à ceux qui régissent les post décharges à 77°K. Dans cette hypothèse, nous mesurons les principaux paramètres du plasma, c'est-à-dire :

- le coefficient effectif de recombinaison des électrons avec un ion dominant

- la température électronique en régime stationnaire

- le terme de désexcitation entre deux métastables, qui, selon nous, rend compte de la création d'électrons dans la post-décharge. Ces électrons ont une énergie initiale élevée ($\sim$ 15 eV) et constituent une source de chauffage du gaz électronique.

Nous étudions en annexe les propriétés de cette population d'électrons suprathermiques.

- le coefficient de diffusion de l'ion dominant, très proche de celui que l'on peut prévoir pour He^+_3 à cette température.

Les résultats obtenus constituent un ensemble cohérent qui paraît confirmer l'exactitude du modèle de plasma proposé. De plus, nos mesures de température et de densité électronique nous permettent de penser que nous avons atteint, dans ces expériences, le domaine des plasmas à forte interaction coulombienne entre électrons.

A. Processus dominants à 4,2°K

Depuis les premières études de Golda[illegible] et coll. (1964), Kaplafka (1968), les caractéristiques dominantes des plasmas de post-décharge dans l'hélium à 4,2°K sont bien connues. Ces plasmas cryogéniques sont caractérisés par une décroissance extrêmement lente de la densité électronique, s'étendant sur plusieurs dizaines de millisecondes ; d'autre part, cette décroissance n'est visiblement pas gouvernée par la diffusion puisqu'une représentation de la densité n(t) dans un diagramme semi-logarithmique est fortement non linéaire (cf courbe IV.10). De ce fait, la méthode utilisée à 300°K et 77°K pour mesurer D_a est inapplicable ici. On serait tenté de penser à une recombinaison très intense, d'autant plus que sur des intervalles de temps restreints, l'inverse de la densité électronique est une fonction à peu près linéaire du temps. C'est dans cette hypothèse que Fugol (1971) a calculé un coefficient de recombinaison voisin de 10^{-7} cm^3 s^{-1}. Cependant, cette conclusion s'accorde mal avec le fait qu'une élévation modérée de la température des électrons du plasma (quelques dizaines de degrés Kelvin), produise un fort accroissement de la densité électronique suivi d'un retour au niveau initial (non perturbé) dès cessation du chauffage, par une transition très rapide. Ce retour à la densité d'équilibre s'accompagne d'un fort accroissement de la lumière totale émise par la décharge (l'"afterpulse") (figure IV.11). Ces constatations ont conduit Kaplafka et ses collaborateurs (1968) à attribuer ces effets à un terme de source électronique non identifié. Par une étude plus approfondie, Gerardo et Gusinow (1971) mirent en évidence expérimentalement, dans une post-décharge au voisinage de 77°K, ce terme de source apparemment indépendant de la température et de la densité électronique et compensant presque intégralement la recombinaison des électrons, qui est le mécanisme de perte prépondérant dans les plasmas à basse température, puisque la diffusion est très lente. On peut interpréter ce terme de source électronique par la présence d'une importante population de métastable (atomiques ou moléculaires), décroissant lentement dans le temps par des collisions mutuelles et créant ainsi des électrons selon la réaction :

$$He^*_M + He^*_M \xrightarrow{\beta} He^+ + e \qquad \text{(Phelps 1955)}$$

Ces processus peuvent se représenter au moyen des deux équations suivantes, déduites du système général du chapitre précédent :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 + \frac{1}{2}\beta M^2$$

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2 + \int \alpha n^2$$

Le coefficient [illegible] est le facteur de recyclage, rendant compte de la production de métastables par recombinaison de l'ion dominant. Les termes de diffusion ne figurent pas dans

ces équations. En effet, ils ont une influence faible, que nous négligerons en première approximation. La densité électronique est donc régie par la recombinaison sur un ion dominant et par un terme de source $S(t) = 1/2\ \beta M^2$.

Le coefficient de recombinaison α est le coefficient effectif. Il ne présuppose aucun mode particulier (dissociatif collisionnel radiatif, etc.), mais est fonction de la température électronique T_e. Par contre le terme

$$S(t) = \frac{1}{2}\beta M^2(t)$$

n'en dépend pas. Une perturbation de la température électronique (par application d'une onde hyperfréquence) n'affecte alors que la recombinaison, dans notre modèle. Ceci nous servira à mesurer le coefficient de recombinaison α_r et sa dépendance vis à vis de la température électronique T_e.

B. Mesure du coefficient de recombinaison électronique effectif

Notre mesure de α est basée sur la quasi-stationnarité de l'état du plasma. Puisque la densité électronique décroît très lentement, dn_e/dt est très faible et on comprend alors que le terme de source compense presque exactement les pertes par recombinaison. A la suite de Gérardo et Gusinow, nous définirons cet état comme "quasi-stationnaire". Le principe de la mesure du coefficient de recombinaison est le suivant :

Considérons une impulsion de densité électronique consécutive à l'application d'une onde de chauffage hyperfréquence entre les instants t_1 et t_2 (figure IV.12).

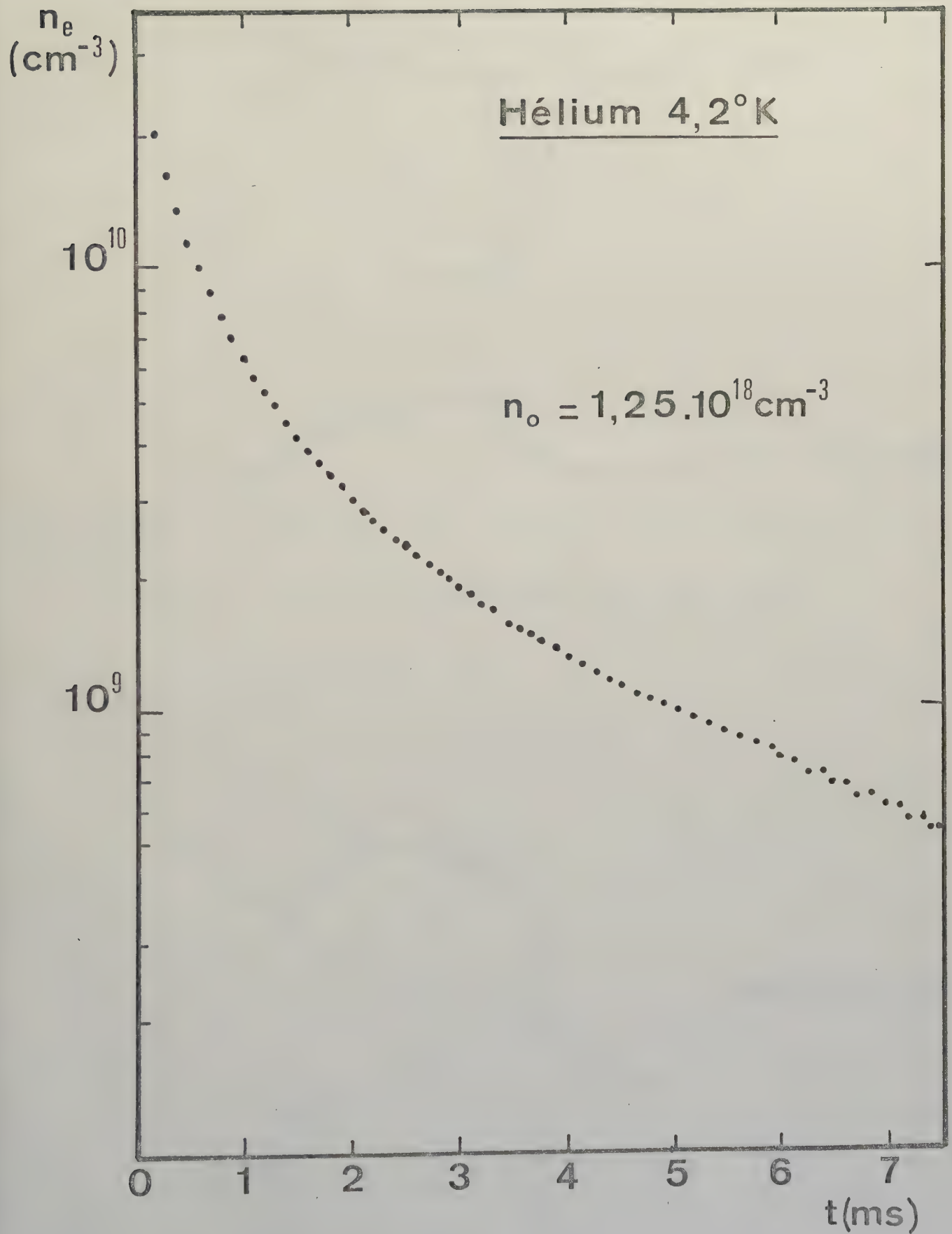
Définissons les densités électroniques à l'instant t, n_{eh}, et n_{eo}, avec et sans chauffage respectivement ; $\dot{n}_{eh}$, $\dot{n}_{eo}$ les pentes correspondantes et $\dot{n}_{er}$, $\dot{n}_{ef}$ les pentes initiales du flanc montant et du flanc descendant respectivement, de l'impulsion de densité électronique.

Dans notre modèle, le terme de source S(t) est sensiblement indépendant de la température électronique puisqu'il a son origine dans des collisions entre métastables. On a donc $S(t,T_e) = S(t, T_e + \Delta T_e)$, où ΔT_e est un accroissement de la température électronique T_e.

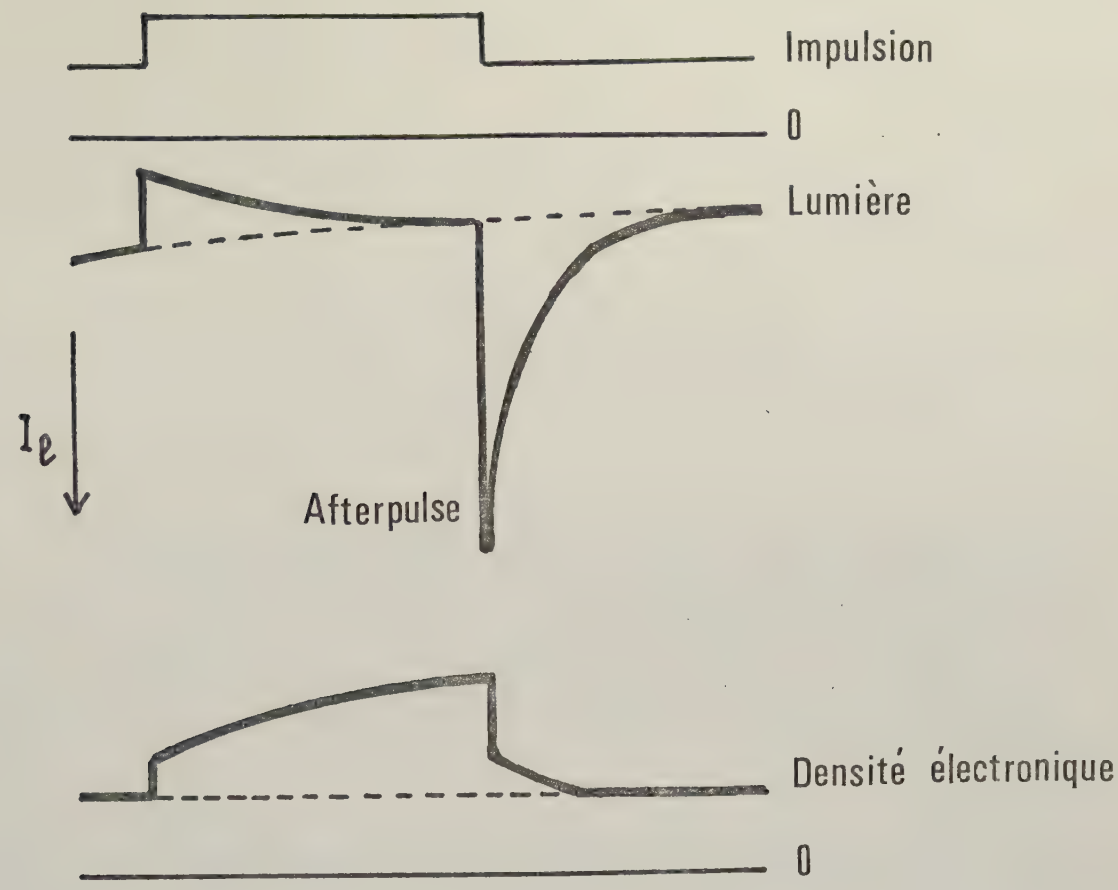
Cette propriété conduit aux deux équations suivantes, vérifiées aux instants t_1 et t_2 :

$$\alpha(T_e)\, n_{eo}^2 - \alpha\left(T_e + \Delta T_e\right) n_{eh}^2 = \dot{n}_{er} - \dot{n}_{eo}$$

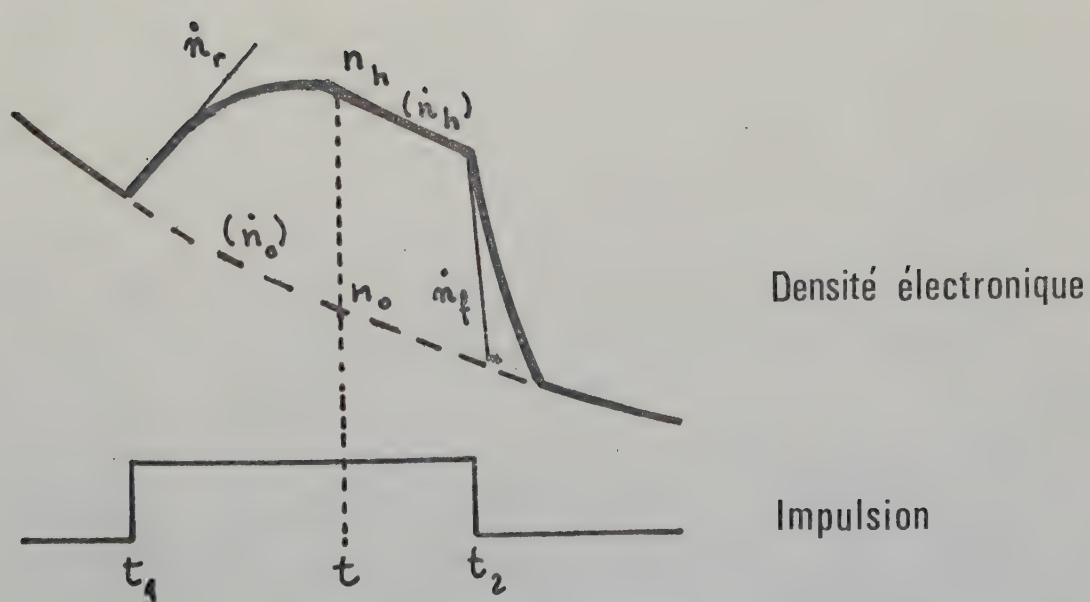
$$\alpha(T_e)\, n_{eo}^2 - \alpha\left(T_e + \Delta T_e\right) n_{eh}^2 = \dot{n}_{eo} - \dot{n}_{ef}$$



IV. 10 : Décroissance de la densité électronique.



IV. 11: Effets de l'application d'une onde hyperfréquence.



IV. 12 : Définition des paramètres du calcul du coefficient de recombinaison.

On en tire :

$$\alpha(T_e) = \frac{\dot{n}_{eo} - \dot{n}_{ef}}{n_{eh}^2 - n_{eo}^2} \qquad \text{et} \quad \alpha(T_e + \Delta T_e) = \frac{\dot{n}_{er} - \dot{n}_{eo}}{n_{eh}^2 - n_{eo}^2}$$

Ces deux relations permettent d'obtenir les coefficients de recombinaison, aux températures électroniques T_e et $T_e + \Delta T_e$ par une mesure d'ordonnées et de pentes dans un diagramme n(t) en présence d'un chauffage électronique modéré (inférieur à quelques centaines de degrés Kelvin).

Pour la mesure du coefficient de recombinaison nous utilisions une impulsion de 40 mW, à 9,25 GHz, créant une élévation de température électronique ΔT_e de 125°K pendant une durée de 200 µs à 600 µs selon les cas ; à une pression donnée, les mesures de α ont été faites à différents instants de la post-décharge entre 600 µs et 15 ms pour rechercher une éventuelle variation de α au cours de la décroissance de densité électronique.

Les valeurs de $\alpha(T_e)$ ainsi mesurées ont dû être rattachées à une échelle absolue de température électronique. En effet, dans la méthode employée jusqu'à présent, nous déduisons les élévations de température électronique ΔT_e à partir de la puissance de l'onde de chauffage P_i, par une formule dérivée de celle de Margenau (1946) et qui s'écrit dans sa forme pratique en unités MKSA :

$$\Delta T_e = C \frac{e^2}{3mk\left(\frac{2m}{M}\right)\omega_h^2} \frac{12\pi}{ab} \frac{\lambda_g}{\lambda_v} P_i \qquad \text{si} \ \frac{\nu^2}{\omega_h^2} \ll 1$$

où λ_v et λ_g sont les longueurs d'ondes associées à la fréquence angulaire ω (onde de sonde, Goldstein), dans le vide et dans le guide respectivement ; a et b sont les dimensions transversales du guide ; e et m la charge et la masse de l'électron ; k est la constante de Boltzmann et M la masse d'un atome d'hélium. Les fréquences ν et ω_h sont respectivement la fréquence effective de collisions électron-neutres et la fréquence angulaire de l'onde de chauffage. Le coefficient correctif C a été calculé sous une forme explicite par Boulmer et coll. (1970 et 1971). Il tient compte de la permittivité du verre, et des rayons intérieur et extérieur du tube à plasma. Il est égal à 1 quand l'effet de la paroi de verre est négligeable, mais était égal à 0,65 dans nos conditions expérimentales.

Cette formule de proportionnalité entre ΔT_e et P_i permet donc d'évaluer avec une bonne précision les élévations de température puisque chaque terme est aisément mesurable, mais ne renseigne aucunement sur la valeur initiale T_e de la température électronique. Pour obtenir celle-ci avec précision, nous avons soumis le plasma à une autre onde de chauffage continu et

de faible puissance, ajustable entre 0 et 40 mW, à la fréquence ω_h. Cette puissance de chauffage correspond à des variations (ΔT_e) de température comprises entre 0 et 125°K. Par cette méthode, il est possible de mesurer à un instant donné dans la post-décharge des couples de valeurs de α :

$$\alpha\left[T_e + \Delta T_e(\text{cont.})\right] \quad \text{et} \quad \alpha\left[T_e + \Delta T_e(\text{cont.}) + \Delta T_e(\text{imp.})\right]$$

Nous avons noté qu'une représentation graphique de $1/\alpha$ en fonction de ΔT_e s'écartait assez peu d'une droite, de pente constante, quelle que soit la pression, comprise entre 0,075 et 1,25 torr, l'instant dans la post-décharge (entre 600 µs et 15 ms) et la densité électronique (entre $2,5\ 10^{10}$ cm^3 et 10^8 cm^3). Ceci implique que $1/\alpha$ est toujours à peu près linéairement dépendant de la température électronique dans le domaine défini précédemment, depuis une valeur initiale T_e dépendant des conditions expérimentales, jusqu'à T_e + 200°K qui est la température atteinte en présence du chauffage maximal. La valeur de T_e (correspondant à $\Delta T_e = 0$) se déduit donc de l'abscisse de l'intersection de la droite $1/\alpha = f(T_e)$ avec l'axe des T_e (voir figure IV.13). La température électronique ainsi mesurée est en accord satisfaisant avec les valeurs obtenues par Sol (1972), déduites de mesures de fréquence de collision électron-neutre (cf. figure IV.14), en supposant la section efficace de collision indépendante de l'énergie dans ce domaine de températures. Cette hypothèse a été vérifiée par Sol dans sa thèse (1972). La température minimale ainsi atteinte est de l'ordre de 10°K. Nous avons ensuite mesuré le coefficient de recombinaison à différentes températures électroniques. Les résultats n'indiquent pas de dépendance appréciable vis à vis de la pression ou de la densité électronique, pour des variations relatives de ces paramètres de 20/1 et 250/1 respectivement. Dans un diagramme à ordonnées et abscisses logarithmiques, les points $\alpha(T_e)$ se placent très près d'une droite de pente -1. (voir figure IV.15).

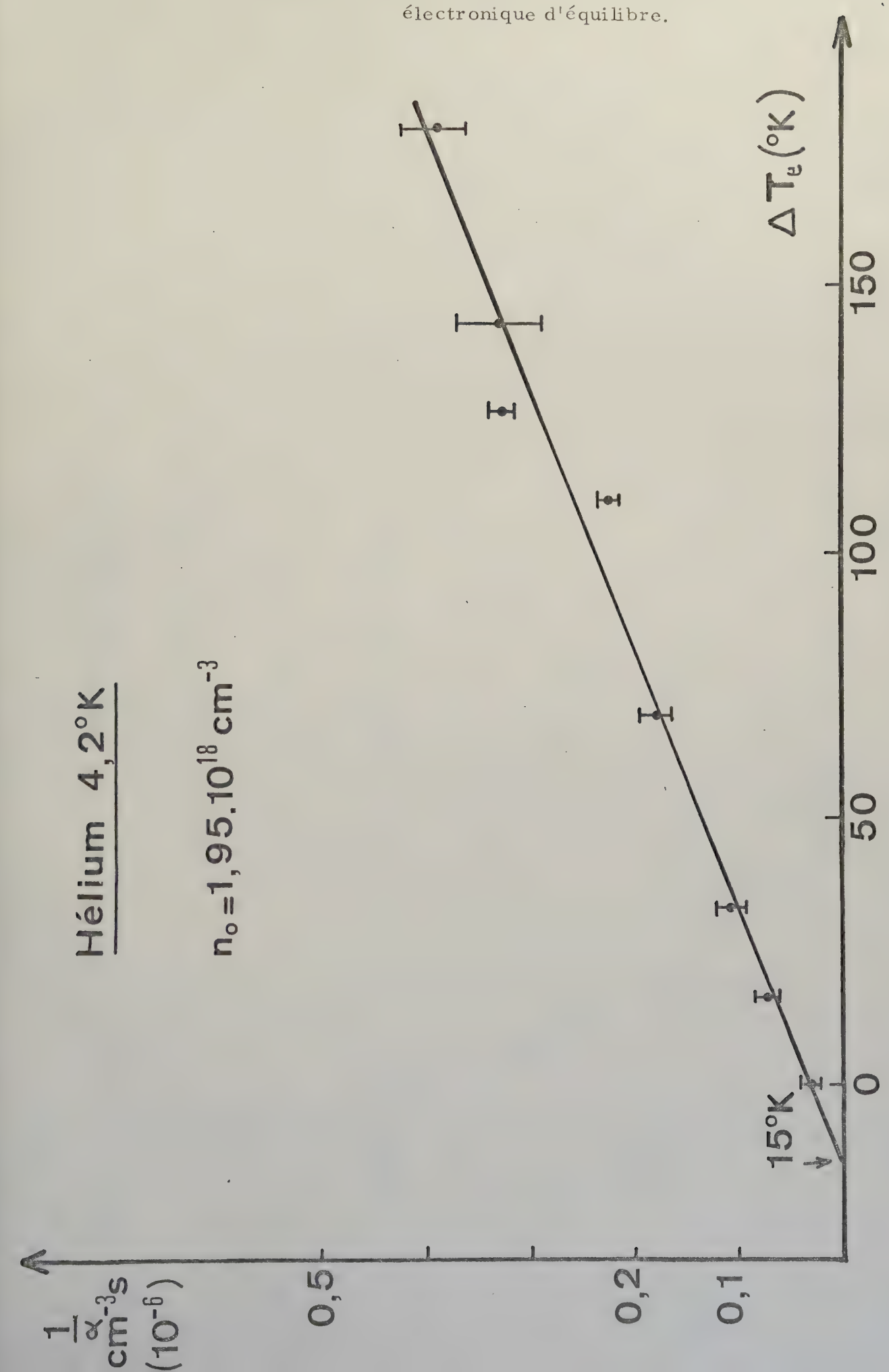
Ces mesures donnent donc un coefficient de recombinaison électron-ion $\alpha = 42,5\ 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} à T_e = 10°K, indépendant de la pression, entre 0,075 torr et 1,25 torr, (ce qui correspond à des densités de neutres de $1,7\ 10^{17}$ et $2,9\ 10^{18}$ cm^{-3} environ). Il dépend de la température électronique selon la loi :

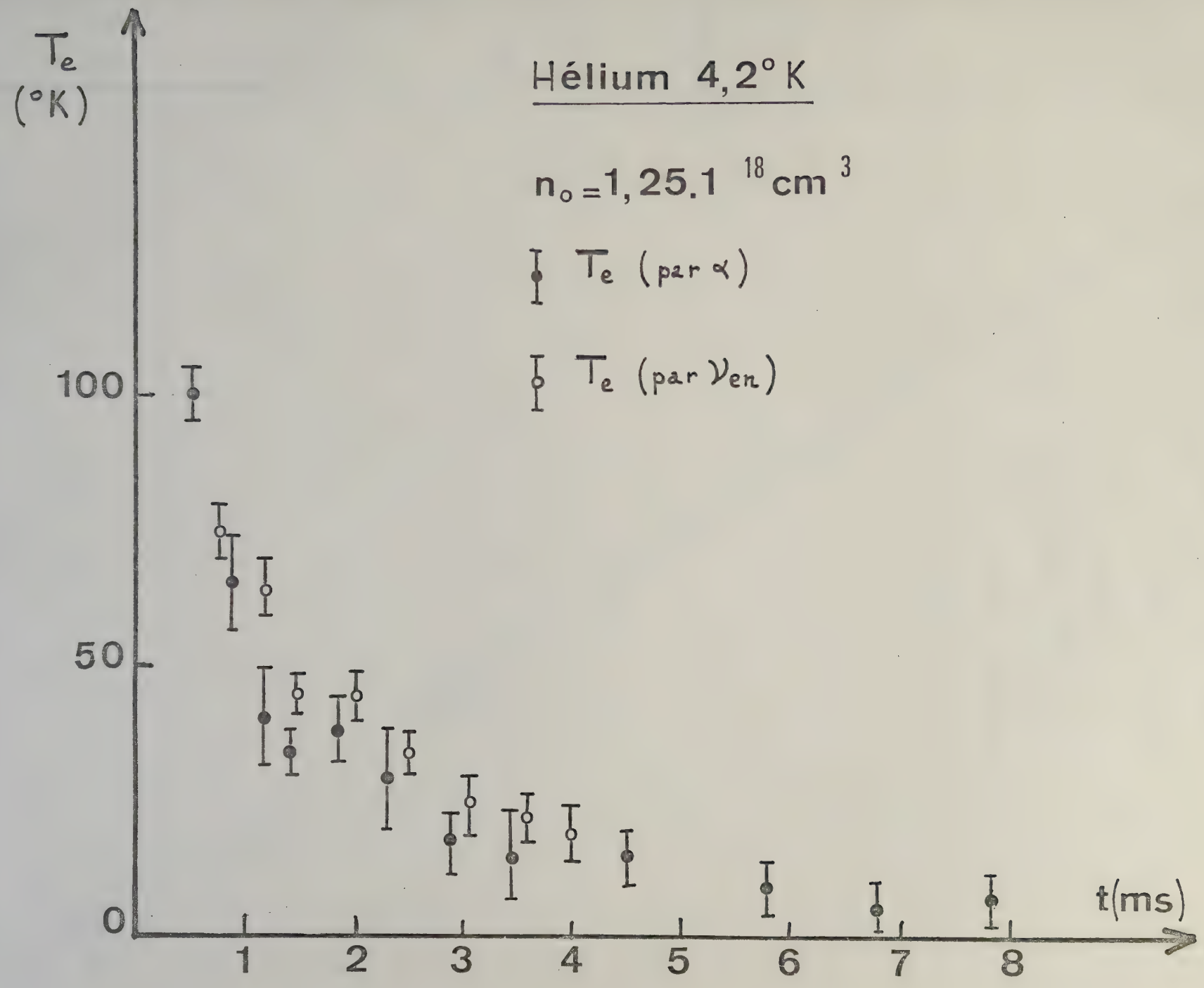
$$T_e^{-\chi} \quad (0,9 < \chi < 1,1) \qquad \text{entre 10°K et 200°K}$$

On peut noter que cette loi de variation conduit à une valeur du coefficient de recombinaison de $(5,3 \pm 0,75).10^{-6}$ cm^{3}s^{-1}, que l'on peut comparer à la valeur de $(3,4 \pm 1,4).10^{-6}$ cm^{3}s^{-1} obtenue par Gerardo et Gusinow à $T_e = T = 80$°K. Les deux valeurs étant du même ordre de grandeur, cela semblerait indiquer que la recombinaison s'effecteur sur le même ion à 4,2°K et 77°K.

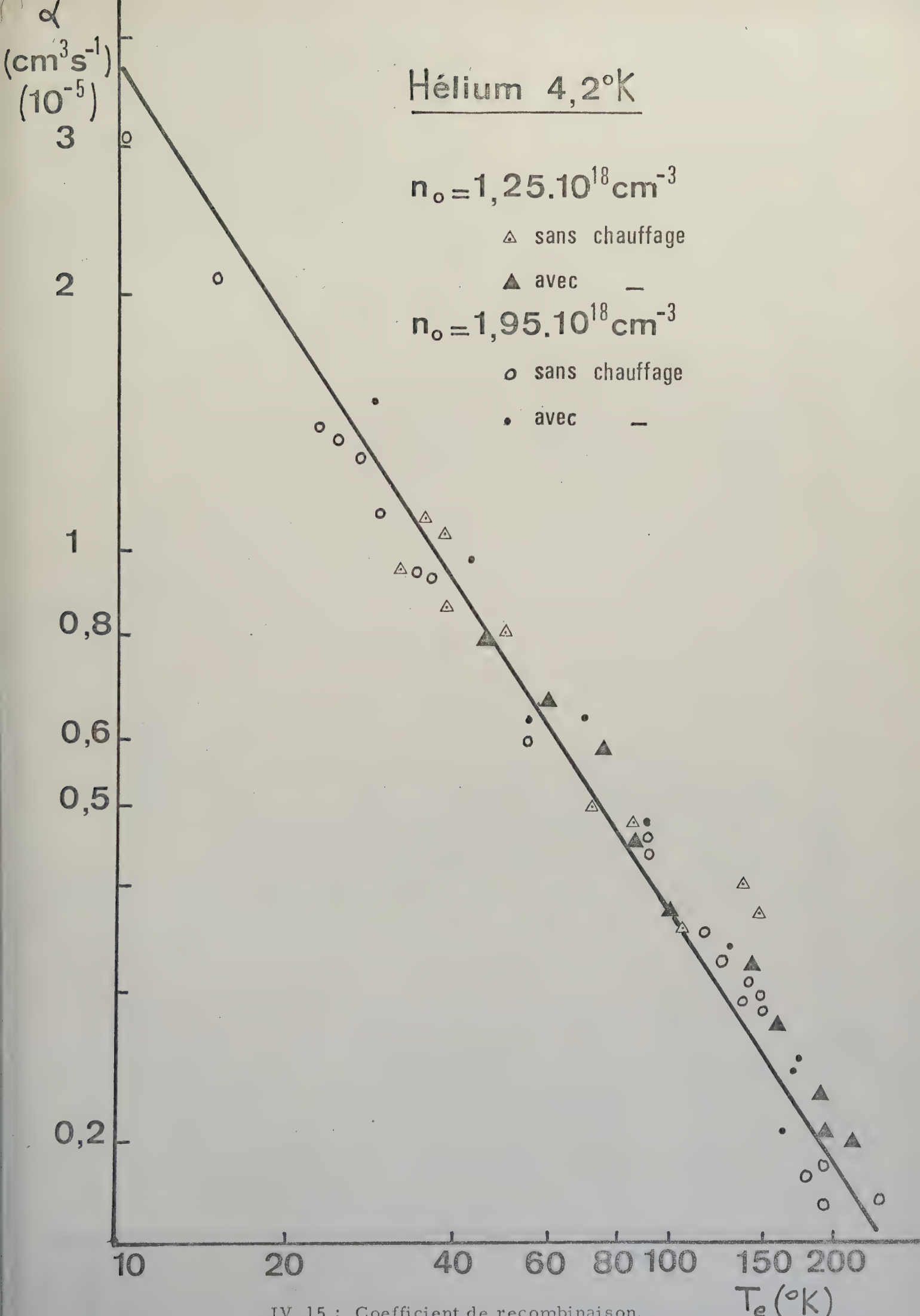
Les résultats ainsi obtenus ont été vérifiés par une méthode indépendante. Aux densités de neutres inférieurs à $8\ 10^{17}$ cm^3 environ, à 4,2°K ($p \lesssim 0,3$ torr) il est possible d'élever

IV. 13 : Détermination de la température électronique d'équilibre.

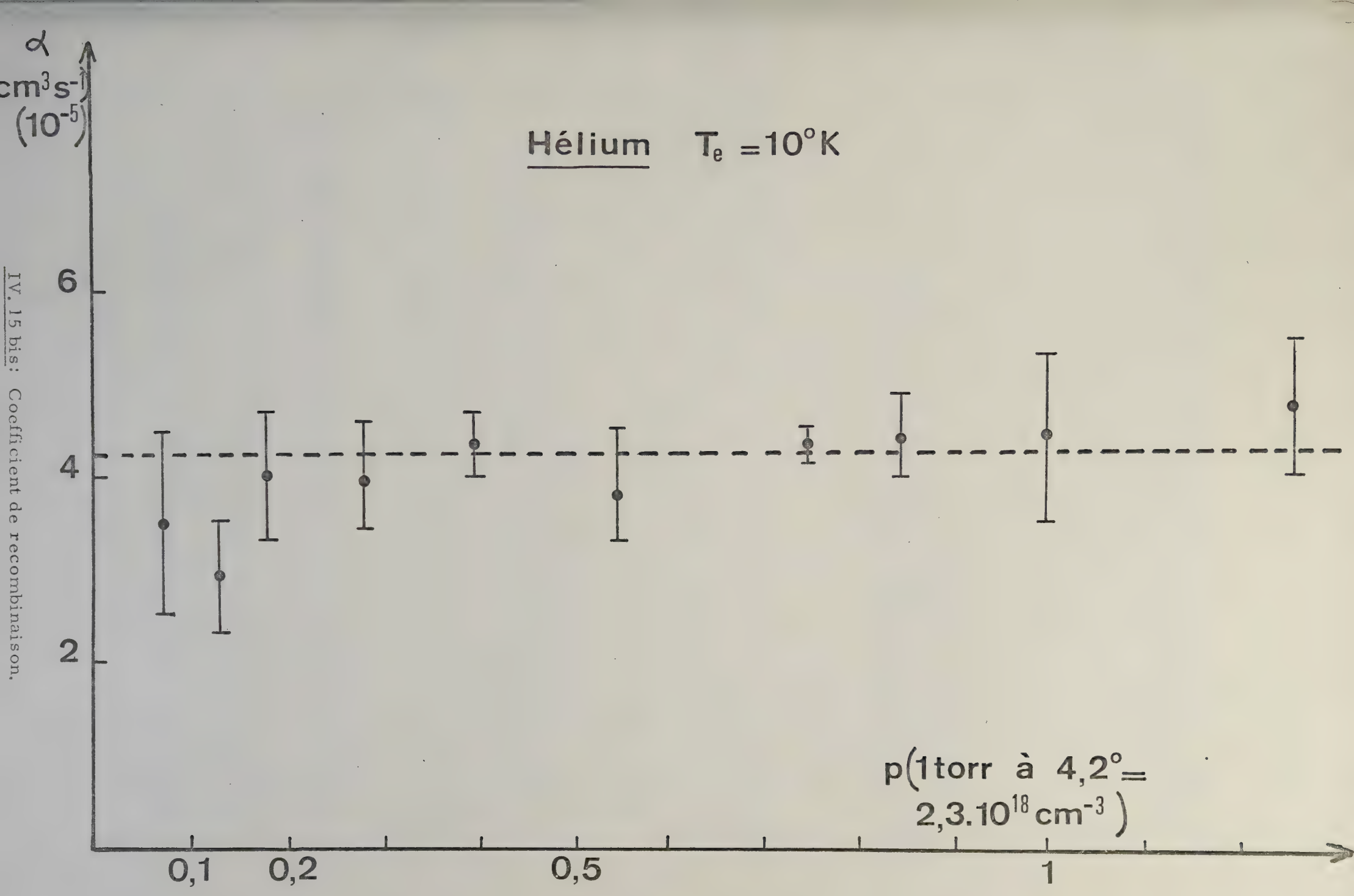




IV. 14: Décroissance de la température électronique.



IV. 15 : Coefficient de recombinaison.



IV. 15 bis: Coefficient de recombinaison.

la température électronique moyenne à un niveau suffisant pour que la diffusion ambipolaire (qui est linéairement proportionnelle à T_e) soit devenue largement dominante devant la recombinaison, en maintenant toutefois les collisions inélastiques électron-métastable à un taux négligeable. Cela correspond en pratique à des températures électroniques comprises entre 5000°K et 10.000°K. En appliquant une impulsion d'onde de chauffage de la puissance correspondante, pendant un temps suffisamment court pour ne pas affecter le terme de source S(t) (Delpech et Boulmer 1972), on fait disparaître toutes les charges du plasma. Immédiatement après la fin de l'impulsion, le terme de source fait remonter rapidement la densité électronique, d'une façon sensiblement linéaire au début, puisque le terme de recombinaison αn^2 est initialement négligeable devant S(t). La pente initiale de la densité électronique donne donc directement le terme de source. Ensuite, au fur et à mesure que la densité croît, les pertes par recombinaison deviennent plus importantes, jusqu'à égaler S. La densité électronique passe alors par un maximum dont l'ordonnée n_o vérifie :

$$\alpha n_o^2 = S$$

On obtient ainsi une estimation indépendante de α si à l'instant t_o du maximum, la température électronique a eu le temps de relaxer vers sa valeur initiale, et si la population ionique a pu se reconstituer dans sa composition initiale avant application de l'onde de chauffage. Il est difficile de calculer ce temps de reconstitution, mais il est certainement court (inférieur à quelques dizaines de µs) en raison de la rapidité de formation des ions moléculaires à ces densités atomiques élevées, comme nous l'avons déjà vu à 77°K.

Pour la mesure du coefficient de recombinaison, cette seconde méthode a été utilisée à titre de vérification, chaque fois que cela était possible et a toujours donné des résultats très peu différents de la méthode en chauffage faible.

Le bon accord des deux méthodes nous a incités à utiliser cette technique impulsionnelle en chauffage fort pour la détermination d'autres paramètres des post-décharges à 4,2°K, tels que le terme de source et le coefficient de diffusion de l'ion dominant.

C. Mesure du terme de source et du coefficient de diffusion ambipolaire de l'ion dominant

Rappelons que dans notre modèle de plasma nous considérons que la densité électronique est régie par un terme de recombinaison ($-\alpha n^2$), et un terme de création d'électrons que nous attribuons à des collisions entre deux métastables ($-\beta M^2/2$). Pour plus de précision et pour décrire correctement le comportement de la post-décharge aux temps éloignés, nous tenons compte des corrections dues à la diffusion de l'ion et des métastables. On a alors :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{n}{\tau_e} + \frac{1}{2}\beta M^2$$
$$\frac{dM}{dt} = (f\alpha n^2) - \beta M^2 - \frac{M}{\tau_m}$$

Le terme $f\alpha n^2$ est le facteur de recyclage, faible, défini plus haut. Les constantes de temps τ_e et τ_m correspondent aux modes fondamentaux pour les électrons et les métastables. Les termes proportionnels à M ne dépendent pas explicitement de la température électronique T_e. Par contre, la constante de temps de diffusion des électrons varie comme

$$\frac{1}{\tau_e} \propto 1 + \frac{T_e}{T_i}$$

où T_i est la température des ions, sensiblement égale à la température des neutres T_o. Nous avons vu précédemment que α variait en $T_e^{-\chi}$ ($\chi \simeq 1$) avec $\alpha (T_e = 10°K) = 4\ 10^{-5}\ cm^3\ s^{-1}$. En présence d'un fort chauffage électronique ($T_e > 1000°K$), appliqué à partir d'un instant t_1, il y a une très forte augmentation du terme de pertes électroniques, due à la diffusion. L'élévation de température se fait en quelques microsecondes comme l'indiquent les mesures de fréquence effective de collision à 4,2°K (Sol 1972). La densité électronique décroît alors rapidement jusqu'à ce que le terme de source impose un quasi-équilibre.

Si, à l'instant t_2, nous cessons le chauffage, le terme de pertes devient bien plus petit que le terme de source qui augmente jusqu'au quasi-équilibre.

Nous nous intéressons surtout aux deux cas suivants :

a) - Pour $t \gtrsim t_1$, au cours de la descente rapide de n,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_e}$$

on peut donc mesurer τ_e et, connaissant T_e, en déduire le coefficient de diffusion ambipolaire des électrons en équilibre thermique avec les neutres :

$$D_a = \frac{\Lambda^2}{\tau_e(T_e)} \frac{2}{1 + T_e/T_o}$$

b) - Pour $t \gtrsim t_2$, c'est-à-dire au début de la remontée de n,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{2}\beta M^2$$

De plus, puisqu'alors $dn/dt \gg dM/dt$, la pente à l'origine de la remontée nous donne :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t_2} = \frac{1}{2}\beta M^2(t_2)$$

La figure IV.16 donne le résultat d'une résolution numérique du système complet lors de l'application d'une impulsion de chauffage hyperfréquence entre les temps t_1 et t_2. Les décroissances des densités de métastables et d'électrons ainsi que les termes de source et de perte d'électrons y sont représentés dans le cas particulier où le recyclage des métastables est négligeable.

La figure IV.17 montre un résultat expérimental typique obtenu à 4,2°K et $n_o = 1{,}15\ 10^{17}\ cm^{-3}$. Nous y avons porté à titre indicatif la densité de métastables qui correspondrait à la valeur généralement admise de $\beta = 2\ 10^{-9}\ cm^3\ s^{-1}$. On peut ainsi fixer l'ordre de grandeur de la densité de métastables.

Indépendamment de toute hypothèse sur β, la méthode d'analyse de la remontée de densité donne directement le terme de source $1/2\ \beta M^2$. La figure IV.18 en donne un exemple.

Ce type de mesures nous a permis d'évaluer :

- le facteur de recyclage f.
- le coefficient β et la constante de temps de diffusion des métastables
- le coefficient de diffusion ambipolaire des électrons.

a) Mesure du terme de recyclage des métastables

Comme nous l'avons vu, le terme de recyclage des métastables devient nul pendant le chauffage. Nous avons donc mesuré $1/2\ \beta M^2$ à la fin de l'impulsion de chauffage se terminant à un instant t_2 fixe et de durée (t_2-t_1) variable. La figure IV.19 montre certains des résultats obtenus aux pressions de 0,05 et 0,16 torr (n_o = 1,15 et 3,7 $10^{17}\ cm^{-3}$). Nous constatons que la densité de métastables est indépendante de la durée du chauffage. Il n'y a donc pas de formation continue de métastables, qui sont créés uniquement au moment de la décharge. Nous en déduisons qu'à 4,2°K, le terme de recyclage des métastables par recombinaison est négligeable. Par la suite nous poserons donc : f = 0.

b) Mesure de β et du coefficient de diffusion des métastables

Nous avons mesuré $1/2\ \beta M^2$ à différents instants de la post-décharge. Puisque f = 0

$$\frac{dM}{dt} = -\beta M^2 \left(1 + \frac{1}{\beta \tau_m M}\right)$$

La solution de cette équation est :

$$\frac{1}{M(t)} - \frac{1}{M_o} = \left(\beta \tau_m + \frac{1}{M_o}\right)\left(e^{-t/\tau_m} - 1\right)$$

or dans nos expériences, on a toujours $t \ll \tau_m$, donc :

$$\frac{1}{M(t)} - \frac{1}{M_o} = \left(\beta + \frac{1}{M_o \tau_m}\right) t$$

La courbe $\left(\frac{1}{2}\beta M^2\right)^{1/2}$ est donc une droite de pente $\sqrt{2\beta'}$ avec :

$$\beta' = \beta \left(1 + \frac{1}{\beta \tau_M M_o}\right)^2 \qquad (1)$$

Nous avons mesuré β' à des pressions comprises entre 0,05 et 0,7 torr.

La figure IV.20 montre quelques unes des droites que nous avons obtenues. La variation de β' en fonction de la pression est montrée sur la figure IV.21. Nous avons constaté un accord satisfaisant entre nos points expérimentaux et la courbe $\beta' = f(p)$ obtenue à partir de l'équation (1) avec les paramètres suivants :

$$T_o = 4{,}2°K$$

$$\beta = 2.10^{-9}\ cm^3\ s^{-1}$$

$$D_m p = 38\ cm^2\ s^{-1}$$

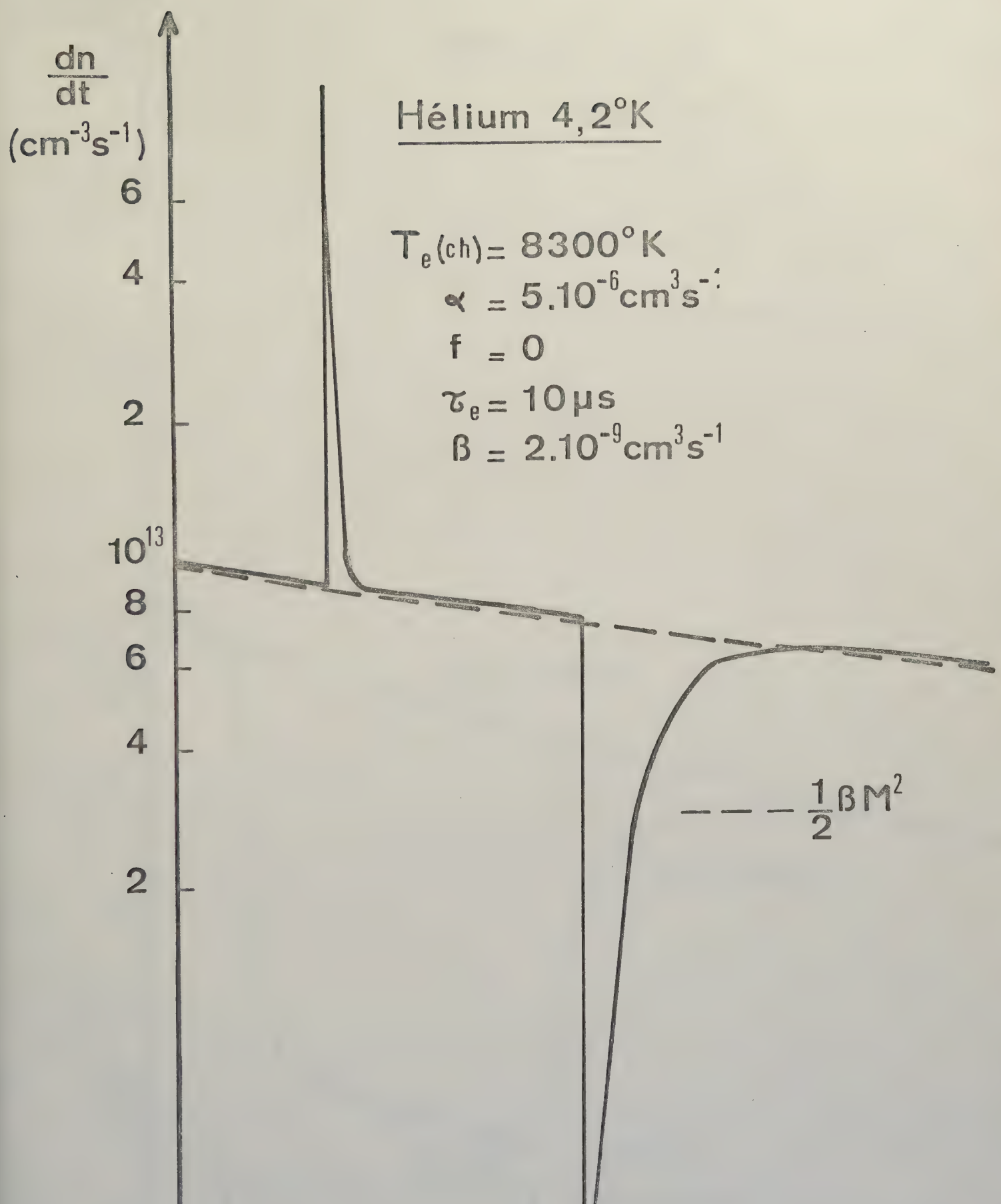
(p est ramené à 300°K)

$$M_o = 10^{11}\ cm^{-3}$$

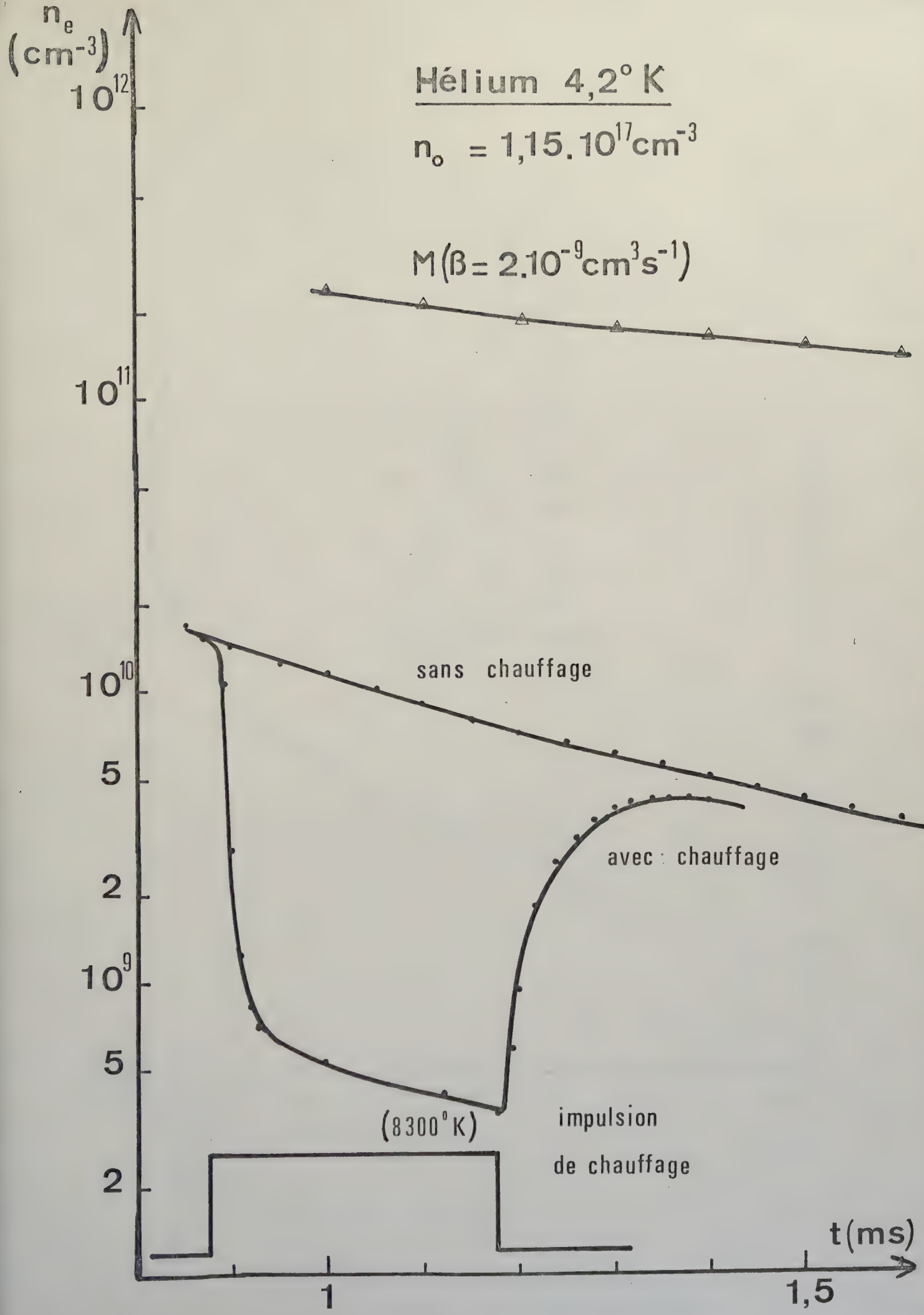
Il est intéressant de constater que nous trouvons pour β la même valeur qu'à 300°K (cf. chapitre I). Le coefficient de diffusion des métastables est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes d'absorption lumineuse (cf. ch. I).

c) Mesure du coefficient de diffusion ambipolaire des électrons

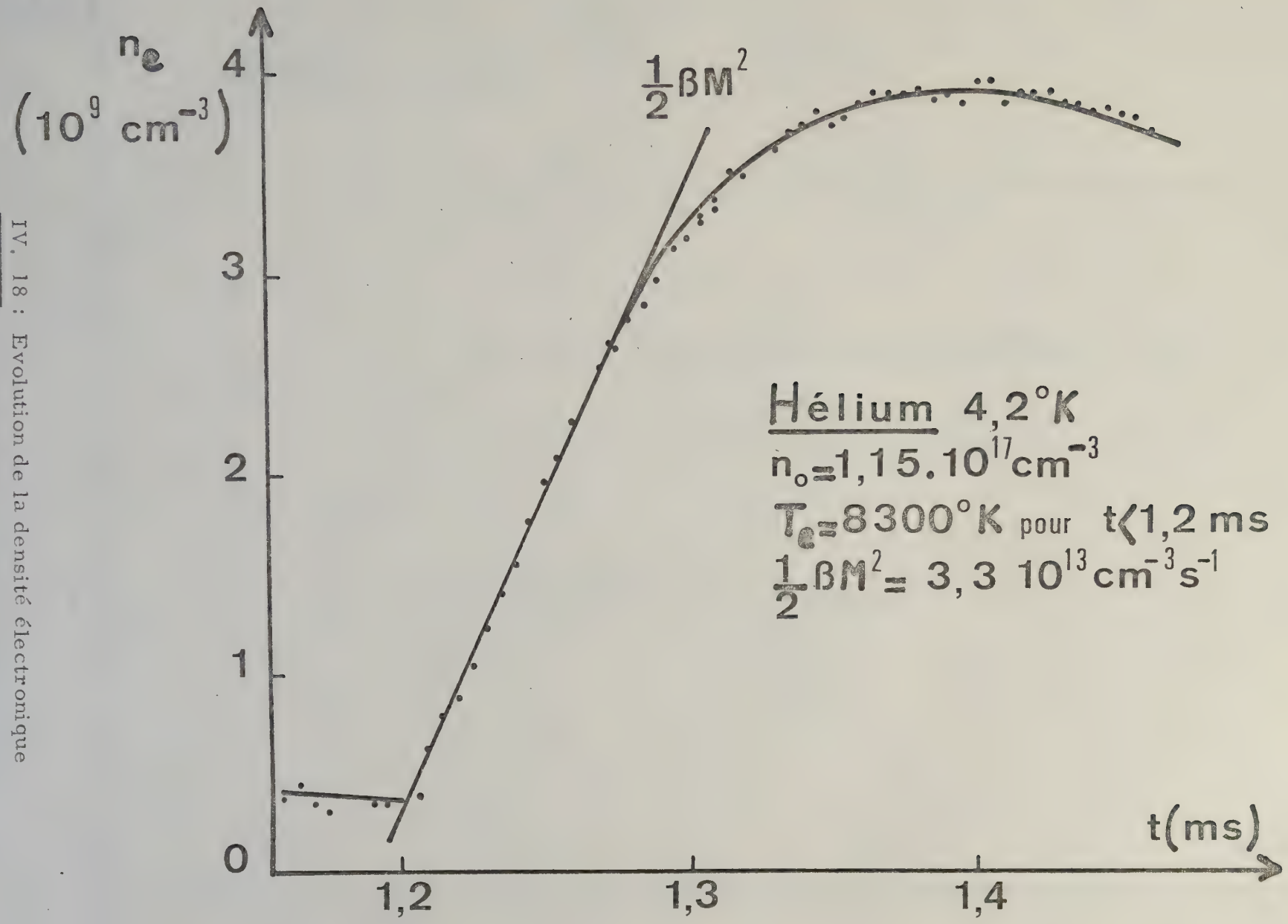
Comme nous l'avons expliqué plus haut, la décroissance de la densité électronique au début de l'impulsion de chauffage nous permet de connaître le coefficient de diffusion ambipolaire des électrons. La figure IV.22 présente un des résultats obtenus à 0,05 torr. Le terme en $1/2\,\beta M^2$ n'étant pas toujours négligeable devant n/τ_e , nous avons effectué une correction en soustrayant de la densité électronique la valeur de son asymptote. Celle-ci est égale à $1/2\,\beta\,\tau_e M^2$ et est en fait la densité



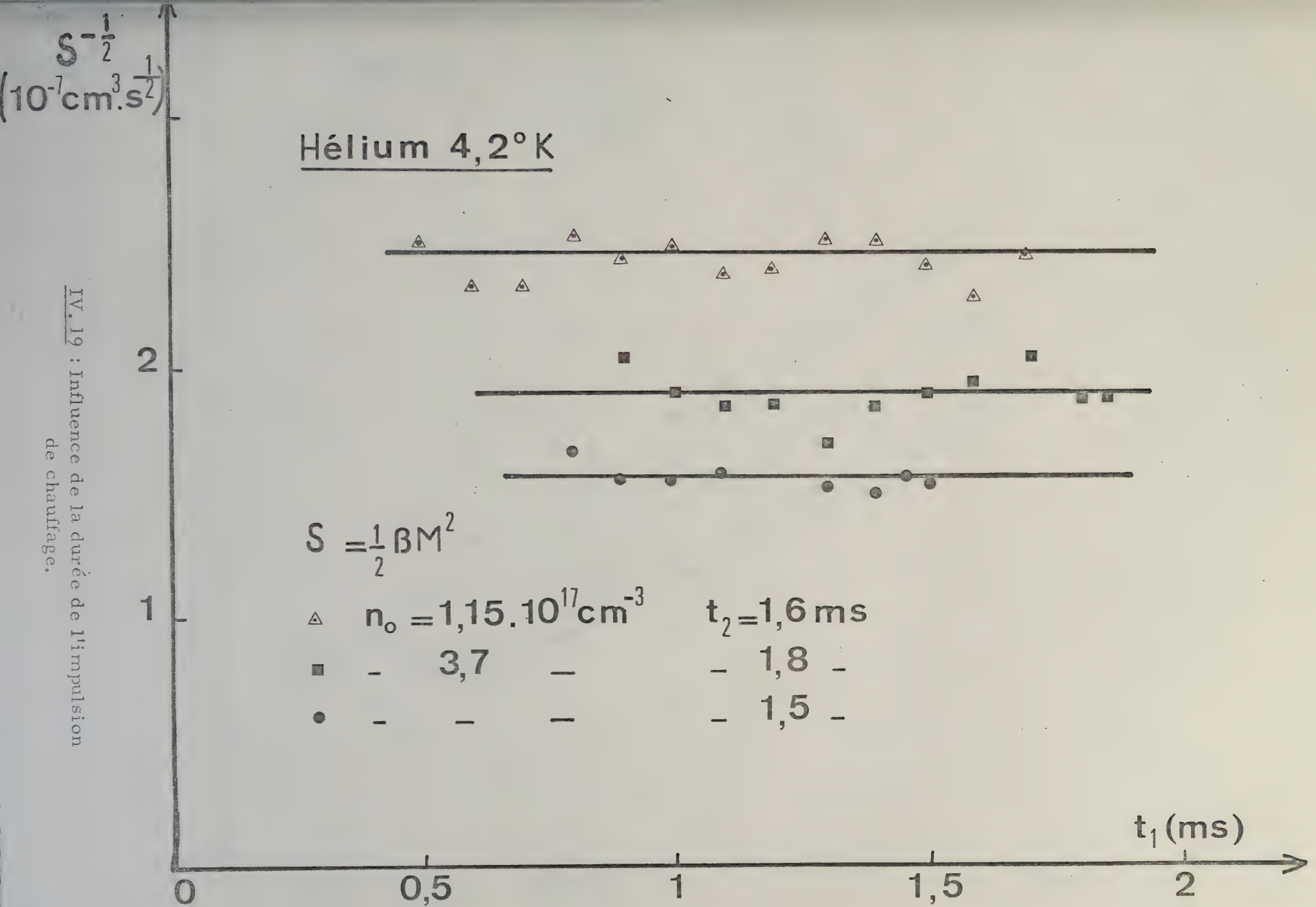
IV. 16 : Résolution numérique des équations d'évolution de la densité électronique



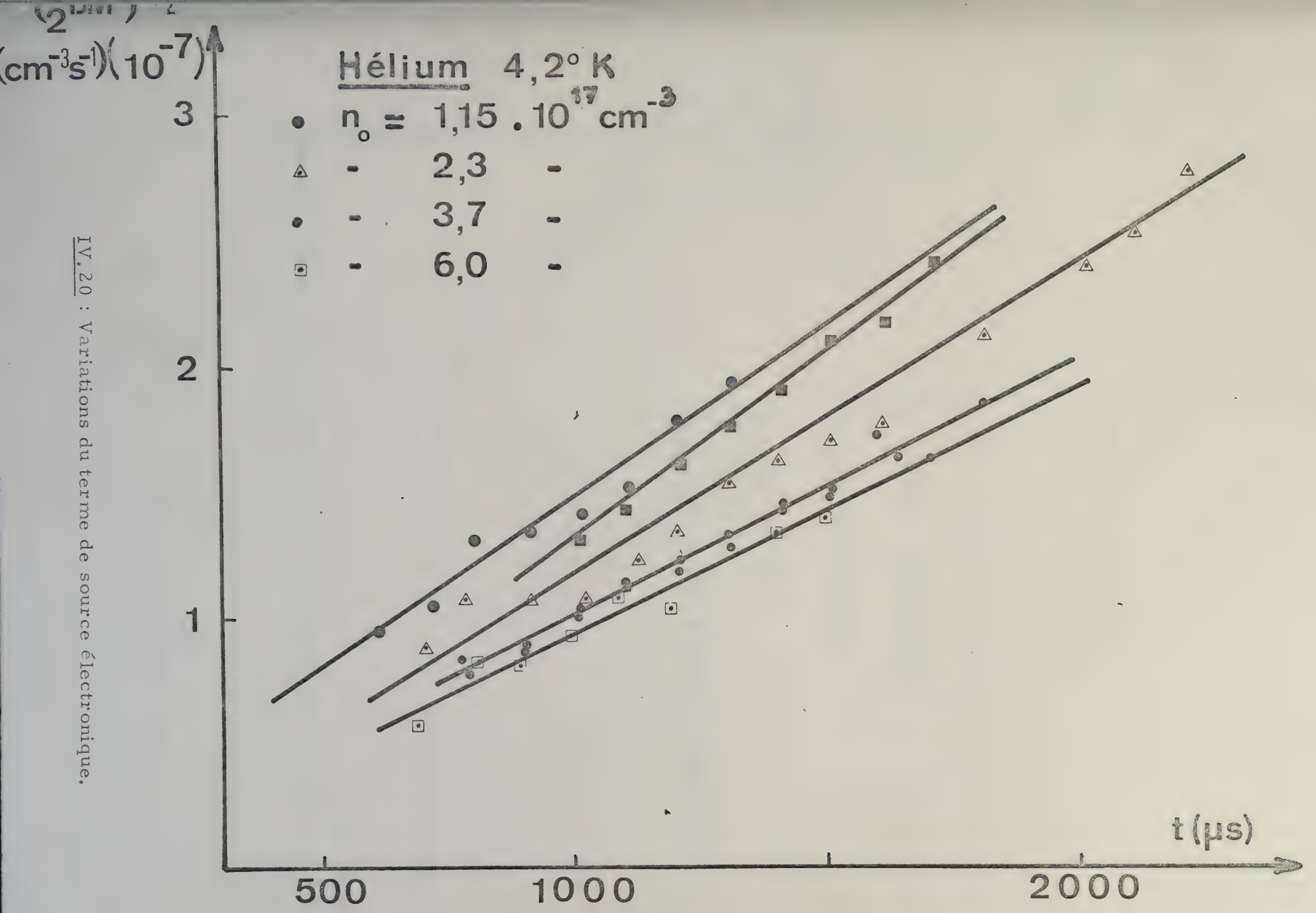
IV. 17 : Evolution de la densité électronique en présence de chauffage hyperfréquence



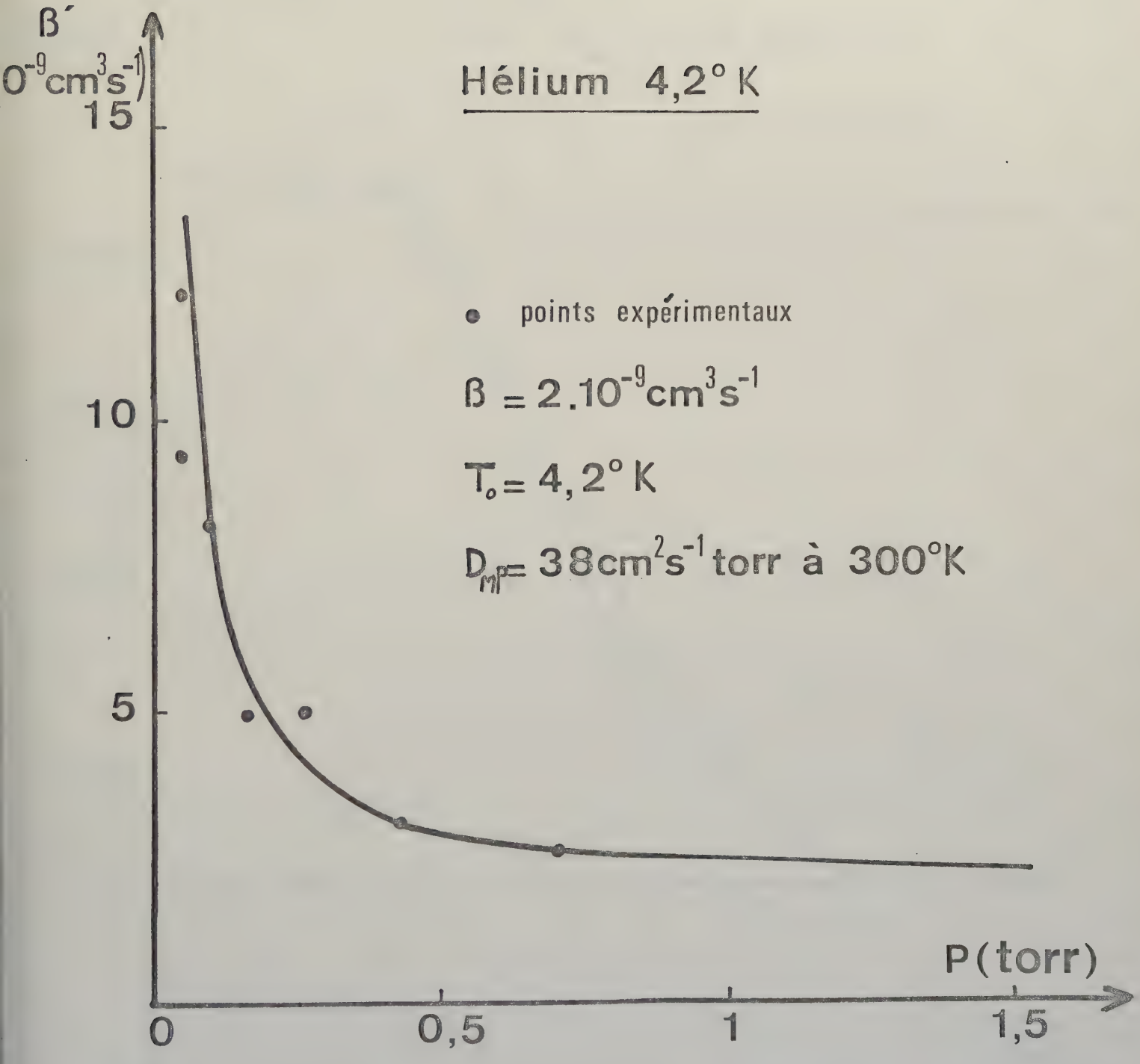
IV, 18 : Evolution de la densité électronique après chauffage hyperfréquence.



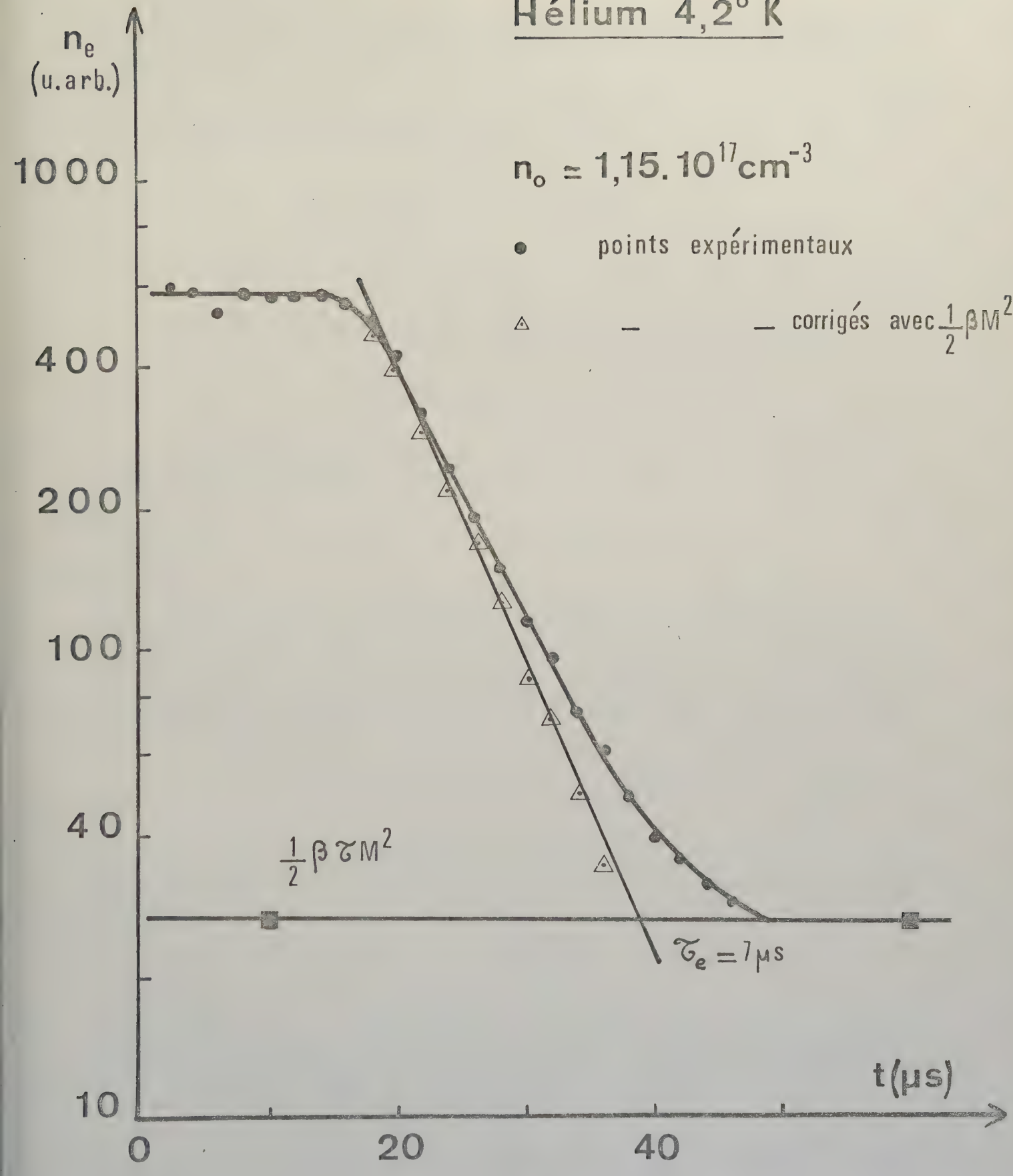
IV. 19 : Influence de la durée de l'impulsion de chauffage.



IV. 20 : Variations du terme de source électronique.



IV.21 : Influence de la pression sur le terme de source.



IV.22 : Mesure du coefficient de diffusion ambipolaire.

électronique que l'on mesure après un chauffage commençant par exemple 100 µs plus tôt, lorsque source et pertes d'électrons sont en quasi-équilibre.

Nous avons effectué ces mesures à 4,2°K, pour n_o = 1,15 et 3,7 10^{17} cm^{-3}. Nous trouvons

$$D_a p = 12 \pm 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ torr.}$$

où p est ramené à 300°K.

Ceci correspond à une mobilité réduite égale à :

$$(4,2°K) = 18,3 \pm 1,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Il est remarquable que cette mobilité se compare tout à fait avec la mobilité trouvée à 77°K pour He^+_3.

$$(77°K) = 19,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ceci peut signifier que, dans nos conditions expérimentales, le même ion domine à 4,2°K et 77°K. En effet, nous avons vu (chapitre III) que la mobilité ionique aux faibles températures était régie en première approximation par le potentiel en r^{-4} (charge dipôle-induit). La théorie de Langevin (1905) qui s'applique alors prévoit pour le moment la mobilité à température nulle des ions d'un même gaz

$$\mu_o = 35,9/(\alpha m_r)^{1/2}$$

où α est la polarisabilité du gaz et m_r la masse réduite du systèùe ion-neutre en unités de masse atomique. Pour un même gaz, les mobilités à 0°K des ions moléculaires d'ordre n varient donc comme

$$\mu_o \propto \sqrt{\frac{n+1}{n}}$$

Cela donne des valeurs nettement séparées pour les ions moléculaires où n est petit, ce qui fait que l'intervalle de mobilité 18,3 ± 1,5 correspond à quelques ions seulement, dont He^+_3 pour lequel c'est un ordre de grandeur tout à fait valable.

Cette méthode de mesure de µ. est très utile car il est impossible de l'obtenir à 4,2°K par les méthodes habituelles puisque la recombinaison est toujours dominante.

L'ensemble de ces mesures à 4,2°K, et celles que nous avons effectuées à 77°K et 295°K nous permet d'interpréter par quelques processus simples les caractéristiques des post-décharges cryogéniques dans l'hélium. L'accord entre des valeurs obtenues par des méthodes différentes sur un aussi grand intervalle de température nous semble une justification raisonnable de la cohérence des modèles de plasma proposés.

Chapitre V

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié d'un point de vue théorique et expérimental quelques aspects importants des post-décharges d'hélium aux températures cryogéniques.

Après avoir précisé, par une bibliographie détaillée les données numériques dont on disposait sur ces plasmas, nous nous sommes efforcés d'approfondir les particularités apportées par l'abaissement de la température du gaz au comportement de ces post-décharges. Parmi celles-ci, l'apparition en quantités notables d'espèces ioniques nouvelles, telles que l'ion triatomique He^+_3 est très intéressante.

Comme on connaissait peu de choses sur cet ion, nous avons déterminé par le calcul, à l'aide des méthodes de la physique moléculaire sa structure, ses fréquences de vibration fondamentales et son énergie de dissociation. Les résultats ainsi obtenus sont les plus précis actuellement disponibles sur ce sujet.

En appliquant les mêmes méthodes de calcul au système formé par un ion He^+_3 et un atome d'hélium, nous avons obtenu l'énergie d'interaction de ce système ; nous avons montré que certains coefficients de transport associés à ce potentiel, tels la mobilité, pouvaient se décrire par un potentiel sphérique effectif, déduit simplement de l'énergie d'interaction. La mobilité qui en résulte est en accord raisonnable avec les mesures effectuées tant par nous que par d'autres expérimentateurs.

Ces recherches, en grande partie originales, ouvrent la voie à l'étude théorique par ordinateur de la structure des ions moléculaires He^+_n de l'hélium, où n est supérieur ou égal à 4, et à leur mise en évidence expérimentale par spectrométrie de masse. Cela constitue un important centre d'intérêt de la physique atomique des plasmas cryogéniques dont nous avons présenté certains aspects dans ce travail.

Ensuite, pour vérifier les conclusions de nos calculs sur le comportement de cet ion dans les post-décharges à basse température, nous avons réalisé en collaboration avec les autres membres du Groupe d'Electronique dans les Gaz, un dispositif expérimental complexe, permettant de produire et d'étudier par plusieurs moyens complémentaires des post-décharges d'hélium très pur à des températures comprises entre 300°K et 4,2°K. Les résultats que nous avons obtenus tant sur la diffusion des charges que leur disparition par recombinaison, nous permettent de proposer un modèle

de plasma dans lequel des particules neutres dans un état métastable expliquent la production d'électrons au cours de la post-décharge cryogénique. La vérification de nos hypothèses par des procédés de diagnostic très différents, tels que l'absorption optique permettrait d'affiner ce modèle ; nos efforts se poursuivront donc dans ce sens, mais d'ores et déjà la cohérence générale de tous les résultats que nous avons obtenus constitue, nous semble-t-il, une justification raisonnable de ses mécanismes généraux.

ANNEXE BIBLIOGRAPHIQUE I

Nous avons regroupé dans cette partie les principales données numériques théoriques ou expérimentales, dont on dispose actuellement sur quelques importants mécanismes atomiques dans les plasmas d'hélium. Nous avons adopté une présentation commentée, en rappelant autant que possible l'historique du sujet et les méthodes utilisées, dans le but de replacer les données dans leur contexte et d'en permettre la critique.

Ces résultats numériques se rapportent aux processus suivants

- la recombinaison électronique
- l'ion négatif He^-
- la mobilité des ions positifs
- les métastables atomiques et moléculaires

Les références complètes des articles cités sont données dans la bibliographie générale.

1. RECOMBINAISON ELECTRONIQUE

Le coefficient de recombinaison α_r dans l'hélium est de l'ordre de cent fois plus faible que celui des autres gaz rares. Cela explique, dans une certaine mesure la dispersion des valeurs mesurées, qui semblent dépendre par ailleurs des conditions expérimentales de densité électronique de la pression du gaz et du mode de création de la décharge. Nous donnons ici un résumé des principales déterminations de ce coefficient de recombinaison α_r, qui ont été déduites pour la plupart de mesures par microondes de la densité électronique n

- Biondi M.A. et Brown S.C. Phys. Rev. 75 1700 (1949)

  $\alpha_r = 17 \times 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} microondes 21,2 et 28,7 torr

Cette valeur est obtenue à partir de 1/n(t), linéaire sur un rapport de densités égal à 3 environ.

- Johnson R.A., McClure B.T. et Holt R.B. Phys. Rev. 80 376 (1950)

  $\alpha_r = 9{,}5 \times 10^{-9}$ cm^{3}s^{-1} 15 Torr

Le rapport de densités est ici égal à 1,2 seulement, d'où une grande imprécision. Toutefois, les auteurs mesurent aussi l'énergie totale rayonnée dans l'intervalle 2000 à 8000 Å et obtiennent alors $\alpha_r = 9.8\ 10^{-9}$ cm^{3}s^{-1} en bon accord avec la valeur précédente.

- Oskam H.J. Philips Res. Rept. 13 401 (1958)

  $\alpha_r \simeq 10 \times 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} microondes jusqu'à 30 torr

Cet article montre l'influence de l'impulsion de création du plasma sur le comportement du début de la post-décharge.

- Sexton M.C. et Craggs J.D. J. Electron. Control 4 493 (1958)

  $\alpha_r = 50 \times 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} 32 torr

Cette valeur ne peut être considérée comme très précise car elle est obtenue avec un rapport de densités électroniques égal à 1,2 seulement.

- Gray E.P. et Kerr D.E. Bull. Ann. Phys. Soc. 5 372 (1960)

  $\alpha_r = 1{,}3 \times 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} 15 à 20 torr

Le coefficient est obtenu ici par analyse numérique de la décroissance de densité électronique, supposée régie par la recombinaison et la diffusion ambipolaire uniquement.

- Kerr D.E et Leffel C.S. Bull. Ann. Phys. Soc. 7 131 (1962)

  $3\ 10^{-10} < \alpha_r < 2\ 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} étude de la lumière atomique et moléculaire

- Chen C.L., Leiby C.C. et Goldstein L. Phys. Rev. 121 1391

  $\alpha_r = 8{,}9 \pm 0{,}5\ 10^{-9}$ cm^3 s^{-1} 15 à 30 torr (1961)

Ces mesures montrent un coefficient de recombinaison indépendant de la pression, sur un rapport de densités égal à 3,6. Une mesure de la dépendance temporelle de la lumière émise par la post-décharge donne un résultat approchant le précédent à 6% près.

- Oskam H.J. et Mittelstadt V.R. Phys. Rev. 132 n° 4 1445 (1963)

$\alpha_r \leq$ Hx10x10^{-9} cm^3 s^{-1} microondes jusqu'à 60 torr. ;

Cet article étudie systématiquement l'influence de la durée de l'impulsion de décharge et calcule α_r avec des rapports de densité compris entre 1,2 et 3,6.

- Gusinow M.A., Gerardo J.B. et Verdeyen J.T. Phys. Rev. 149 91 (1966)

Cet article ne donne pas de valeur numérique précise pour α_r mais montre que la recombinaison est collisionnelle radiative dans un plasma d'hélium de 2 à 8 torr, une densité et une température électronique N_e et T_e qui vérifient respectivement

$$2x10^{13} < Ne < 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad 1000° < T_e < 7000°K$$

- Kaplafka J-P. Thèse de Ph.D. Université d'Illinois 1967

α_r = 35 à 40 10^{-9} cm^3 s^{-1} à 300°K, extrapolé des résultats entre 150°K et 220°K et une densité électronique variant de 0,8 à 2,8 10^{10} cm^{-3}.

Cette thèse est la première étude de la recombinaison dans une post-décharge cryogénique .

- Berlande J., Cheret M., Deloche R., Gonfalone A. et Manus C. Phys. Rev. A 1 n° 3 887 (1969)

$\alpha_r \simeq 5x10^{-10}$ cm^3 s^{-1} Tg = 300°K 10 à 100 torr

Les résultats des mesures par microondes ont été analysés par ordinateur avec une loi fonctionnelle $\alpha_r = \alpha_2 + k_e n_e + k_N N$ où n_e est la densité électronique (10^9 à 5 10^{11} cm^{-3}), N la densité des neutres. Les valeurs optimales de k_e et k_N sont alors :

$k_e = (2 \pm 0.7)\ 10^{-20}$ cm^6 s^{-1} $\qquad$ $k_N = (2 \pm 0.5)\ 10^{-27}$ cm^6 s^{-1}

- Dolgov-Savel'ev G.G., Knyazev B.A., Koz'minykh Yu.L. et Kuznetsov V.V. Sov. Phys. JETP 30, n° 4 601 (1969)

α_r = 100 10^{-9} cm^{3}s^{-1} décharge 20 à 60 torr

α_r = 5600 10^{-9} cm^3 s^{-1} faisceau électronique 8 à 25 torr

- Gerardo J.B. et Gusinow M.A. Phys. Rev. A 3 n° 1 255 (1970)

$\alpha_r(He_3^+)$ = (3,4 ± 1,5) 10^{-6} cm^3 s^{-1} à 80°K 30 torr

Ce coefficient varie avec la température électronique T_e comme $T_e^{-\chi}$ où $0{,}98 < \chi < 1{,}60$ et $\langle \chi \rangle = 1{,}22$

- Gusinow M.A., Gerber R.A. et Gerardo J.B.
Phys. Rev. Lett. 25 n° 18 1248 (1970)

Cet article établit l'existence de He_3^+ (et He_4^+) dans des décharges à la température ordinaire (300°K) et explique par son coefficient de recombinaison élevé la dépendance en température et densité du coefficient effectif mesuré dans l'hélium.

- Johnson A.W. et Gerardo J.B. Phys. Rev. Lett. 27 n° 13 835 (1971)

$18 < \alpha_r < 43 \quad 10^{-9} cm^3 \, s^{-1}$ à 300°K 15 à 50 torr

Cette valeur relativement élevée s'obtient en tenant compte de collisions ionisantes métastable-métastable dans le coefficient effectivement mesuré. Un article ultérieur (Phys. Rev. Lett. 28 n° 17 1096 1972) montre que cette recombinaison est dissociative à 300°K, entre 15 et 55 torr.

2. ENERGIE D'ATTACHEMENT ET DUREE DE VIE DE $He^-(^4P^\circ_{5/2})$

L'ion négatif $He^-(^4P^\circ_{5/2})$ a été étudié dans le chapitre I. Aussi ne donnons nous ici que les valeurs numériques de ses deux principales caractéristiques : l'énergie d'attachement E_A et la durée de vie τ_A, en séparant les valeurs calculées des valeurs effectivement mesurées.

TABLEAU 1

Valeurs calculées

E_A (eV)	τ_A (μs)	Référence
	1700	Pietenpol 1961
		Laughlin et Stewart 1966
0,033		Holøien et Geltman 1967
	550	Laughlin et Stewart 1968
0,069		Weiss (cité par Estberg) 1970
	455	Estberg et La Bahn 1970

Le calcul d'Høløien et Midtal (1955) qui a établi, le premier, la stabilité de He^- n'a pas été retenu ici, car des vérifications ultérieures (Høløien et Gelman 1967) y ont fait apparaître quelques erreurs numériques. Le calcul d'Estberg et La Bahn, qui utilise des fonctions d'ondes très détaillées peut être considéré comme le plus précis actuellement disponible. Il est d'ailleurs en bon accord avec les mesures, comme le montre le tableau 2.

./.

TABLEAU 2

Valeurs mesurées

E_A (eV)	A_i (μS)	Référence
0,075		Rivière et Sweetman 1960
0,080 ± 0,002		Brehm, Gusinow et Hall 1967
	18 ± 2,7	Nicholas, Trowbridge et Allen 1968
	345±90 J=S/2	Blau, Novick et Weinflash 1970
	11 ± 5 (J=1/2,3/2)	

Ces mesures ont été faites pour la plupart dans un tube à collisions (cf chapitre II). Par contre, Brehm, Gusinow et Hall emploient une technique complètement différente et très ingénieuse dans laquelle les ions négatifs sont photodissociés par laser. Les deux méthodes sont en bon accord.

Blau et coll. (1970) ont mesuré la durée de vie de deux autres formes moins stables de He^- : $^4P^\circ_{1/2}$ et $^4P^\circ_{3/2}$. Les valeurs obtenues sont proches de celles de Nicholas et coll. qui seraient donc attribuées, à tort à l'état S/2 (dont la durée de vie est beaucoup plus grande, selon Blau et coll.

3. MOBILITE DES IONS POSITIFS D'HELIUM

Les mesures de mobilité dans l'hélium ont fait pendant longtemps l'objet de controverses sur la nature des ions. A l'heure actuelle, il subsiste encore des résultats non entièrement expliqués (tels que les deux mobilités différentes attribuées à He_2^+ et qui dépendent en particulier du procédé de purification du gaz). L'historique de ces mesures de la mobilité ionique montre une suite de révirements des idées admises dont il existe peu d'autres exemples en physique des plasmas.

L'hélium a été parmi les premiers gaz étudiés du point de vue de l'ionisation. De ce fait, les mesures de mobilités constituent un sujet largement exploité et très riche en références. Toutefois, on ne peut rien retenir des travaux antérieurs à ceux de Tyndall et Powell (1930), à cause du défaut de pureté de l'hélium étudié. En effet, en raison d'une énergie de première ionisation très élevée (24,6 eV), les ions d'hélium échangent facilement leur charge, par un processus non resonnant avec les atomes ou molécules d'impuretés. De plus, les métastables atomiques, dont l'énergie est élevée (20 eV environ) ionisent ces impuretés par effet Penning ; ces deux effets combinés entraînent qu'une grande partie des ions créés dans de l'hélium non purifié sont des ions étrangers. Pour cette raison, les techniques expérimentales rudimentaires utilisées lors des premiers travaux sur l'hélium ne pouvaient donner que des résultats erronés.

En 1930, donc, les chercheurs du groupe de Bristol, dirigé par Tyndall publient un article résumant l'état des connaissances sur les mobilités ioniques et en reprennent les mesures au moyen d'un dispositif nouveau, le

tube à quatre grilles, qui est entièrement étuvable. Utilisant ce tube, du gaz purifié chimiquement et une source de polonium pour créer les ions, ils mettent en évidence dans l'hélium plusieurs sortes de charges positives dont les mobilités s'échelonnent entre 6 et 16 $cm^2/V.S.$ La proportion relative de ces ions dépend beaucoup de l'échantillon de gaz et varie dans d'assez larges proportions. En s'appuyant sur les calculs de Langevin (1905), seule théorie disponible alors, Tyndall et Powell concluent que la mobilité la plus élevée (16 $cm^2/V.S.$) se rapporte à l'ion atomique He^+, et que toutes les autres valeurs sont relatives à des ions d'impuretés. On sait maintenant que ces conclusions étaient erronées, notamment en ce qui concerne la mobilité de He^+, car celle-ci est largement gouvernée par l'échange de charge, dont ne tient pas compte le calcul de Langevin.

En 1931, Tyndall et Powell améliorent leurs expériences, en utilisant notamment de l'hélium purifié par une décharge haute fréquence. La mobilité dominante, qu'ils mesurent est cette fois nettement plus élevée : 19,9 $cm^2/V.S.$ Cette valeur est exactement égale à une estimation théorique de la mobilité de He^+ dans He, due à Hassé et Cook, qui tenait compte de l'échange de charge mais utilisait le formalisme inadéquat de Langevin. Cet accord fortuit entre théorie et expérience ne devait pas durer longtemps puisqu'en 1935, Massey et Mohr, utilisant la mécanique quantique aboutissaient pour He^+ dans He, à une valeur (exacte, cette fois) de 11 $cm^2/V.s.$ environ.

Tyndall et Pearce recommencèrent donc leurs mesures en 1935, dans un plus grand domaine de températures du gaz (20°K à 500°K). La valeur trouvée pour la mobilité de l'ion dominant à la température ambiante était, cette fois encore de 19,9 $cm^2/V.S.$

Le désaccord entre théorie et expérience était donc formellement établi. Il devait le rester jusqu'en 1946, quand Meyerott suggéra que cette mobilité élevée pourrait bien se rapporter à l'ion moléculaire He_2^+, observé dès 1936 par Tüxen, à l'aide d'un spectromètre de masse. En 1949, de nouvelles données expérimentales obtenues par Biondi et Brown au moyen d'une technique de microondes toute récente vinrent encore compliquer la situation, car la mobilité dominante qu'ils obtiennent (12,5 $cm^2/V.S.$) ne correspond à rien de mesuré jusqu'alors. Dans leur analyse, Biondi et Brown suggèrent que la première série de mesures de Tyndall et Powell (1930) donnait en fait la mobilité de He^+, alors que les mesures de 1931 se rapportaient à He_2^+.

Hornbeck, en 1951, semble résoudre la controverse. Il montre en effet, que les deux espèces d'ions pourraient exister simultanément, dans certaines conditions expérimentales (décharge du type de Townsend en impulsions). Bien que ses résultats fussent moins précis que ceux de Tyndall et Powell, la valeur la plus probable obtenue était en bon accord avec le calcul de Massey et Mohr, ainsi que les mesures de Biondi et Brown.

Pendant la même année, Phelps et Brown améliorèrent le dispositif de Biondi et Brown (1949) en analysant par spectroscopie de masse les ions produits. De cette manière, ils mirent effectivement en évidence un ion He^+. Ils purent même déduire le coefficient de conversion β de He^+ en He_2^+ par une étude de la décroissance de densité ionique. La valeur trouvée ($\beta = 63 \pm 14$ $cm^6\ s^{-1}$) leur permit de dire que Tyndall et Powell n'avaient jamais pu observer l'ion atomique, en raison des pressions élevées utilisées. De même, cet ion n'a pas pu être étudié par Biondi et Brown (1949) puisque sa durée de vie était trop faible dans leurs conditions expérimentales.

Dans le même temps, l'ion moléculaire He_2^+ intéressait aussi les théoriciens. En 1953, Geltman en calcule la mobilité en utilisant la mécanique quantique.

La valeur obtenue (24,2 $cm^2/V.s.$) est un peu élevée par rapport à l'expérience, mais la part d'indétermination qui s'introduit par l'approximation du potentiel d'interaction entre He et He_2^+ suffit à justifier le désaccord.

Biondi et Chanin, en 1954, publient des valeurs de mobilité ioniques dans tous les gaz rares, à 300°K, et en 1957, à 195°K et 77°K. Ils utilisent un tube à dérive tout à fait comparable à celui de Hornbeck, à ceci près que les ions sont créés par un claquage de haute tension au lieu d'un effet photoélectrique. Les valeurs obtenues, sur de l'hélium très pur, mais sans spectroscopie de masse, sont de 10,5 $cm^2/V.s.$ pour He^+ et 20,3 $cm^2/V.s.$ pour He_2^+ .

On semblait donc s'approcher d'une situation très satisfaisante où la théorie et l'expérience étaient en accord. Les calculs de Lynn et Moiseivitch (1957) et de Dalgarno (1958) justifiaient complètement la mobilité mesurée pour He^+, et, dans une certaine mesure, la valeur élevée, voisine de 20 $cm^2/V.s.$ pour He_2^+ .

Une nouvelle difficulté apparaut en 1958, lorsque Oskam mesura une mobilité de 17,3 $cm^2/V.s.$ (au lieu de 20 $cm^2/V.s.$ environ) pour l'ion dominant dans les post-décharges d'hélium à haute pression. La présence d'ions d'impuretés ne pouvait être suspectée, en raison du soin apporté à la purification du gaz et de l'ensemble du dispositif expérimental. L'analyse des résultats semblait par ailleurs indiquer que la nature de l'ion dominant, était différente selon le procédé de création ou de purification de la décharge. A l'heure actuelle, la question de l'identité de cet ion n'est pas résolue de façon définitive ; d'après les mesures par spectrométrie de masse de Madson, Oskam et Chanin, il s'agirait de deux formes de l'ion moléculaire diatomique He_2^+ . L'une est sans aucun doute, l'état fondamental $He_2^+ (^2\Sigma_u^+)$ alors que l'autre pourrait être, selon Beaty , Brown et Dalgarno la forme excitée métastable $He_2^+ (^4\Sigma_u^+)$. Les mobilités correspondantes sont respectivement 16,7 et 19,6 $cm^2/V.s.$, (Beaty et Patterson 1965). La mobilité plus faible de l'ion moléculaire $He_2^+ (^2\Sigma_u^+)$ s'expliquerait par un échange d'excitation résonnant avec un atome d'hélium dans l'état fondamental :

$$He(1^1S) + He_2^+ (^2\Sigma_u^+) \longrightarrow He_2^+ (^2\Sigma_u^+) + He(1^1S)$$

D'autre part, l'ion moléculaire métastable pourrait se former selon la réaction :

$$He^+(1^2S) + He\ (2^3S) \longrightarrow He_2^+ (^4\Sigma_u^+)$$

nécessitant un métastable atomique. On comprend alors pourquoi de l'hélium purifié par cataphorèse, donc riche en métastables, donnerait plutôt des ions $He_2^+ (^4\Sigma_u^+)$ de mobilité élevée. Patterson (thèse, 1968) a tenté de mettre en évidence des différences dans le comportement des mobilités de chacun des deux ions diatomiques, en mesurant celles-ci entre 76° et 300°K. Il n'a pu observer la forme métastable mais en revanche a découvert l'ion triatomique He_3^+, qui devient dominant aux températures inférieures à 120°K environ. Cette découverte suscite actuellement de nouvelles recherches, dont celles qui ont été rapportées dans ce travail de thèse, non seulement sur la

mobilité, mais aussi sur les mécanismes de recombinaison des charges dans l'hélium, où cet ion (avec He_4^+, peut être) semble jouer un rôle important, même à la température ordinaire. Dans les années à venir, l'étude du rôle de ces ions de masse élevée constituera certainement une des principales directions de recherches sur les post-décharges, ou les faisceaux ioniques à très basse énergie dans l'hélium.

RESUME DES MESURES DE MOBILITE DANS L'HELIUM

La mobilité μ_o est rapportée à une température de 273,1°K et une densité d'atomes de gaz de $2,69.10^{19}$ cm^{-3}.

A.M. TYNDALL-C.F. POWELL - Proc.Roy.Soc. A129 162 (1930)

env. 10 $cm^2/V.s$)
env. 17 $cm^2/V.s$) Tube à dérive 359 torr

A.M. TYNDALL-C.F. POWELL - Proc.Roy.Soc. A134 125 (1931)

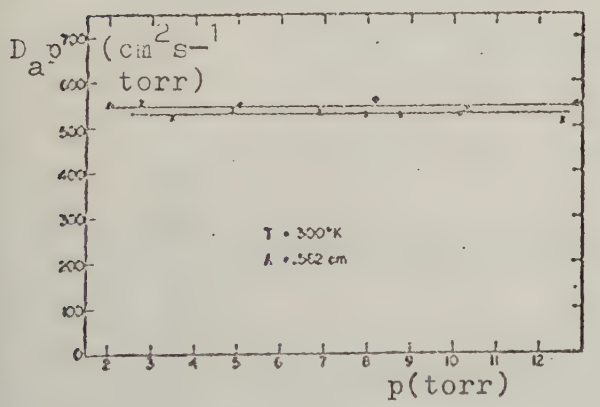
19,9 ± 0,3 $cm^2/V.s$ Tube à dérive 37,5 à 60, 4 torr

A.M. TYNDALL-A.F. PEARCE - Proc.Roy.Soc. A144 188 (1935)

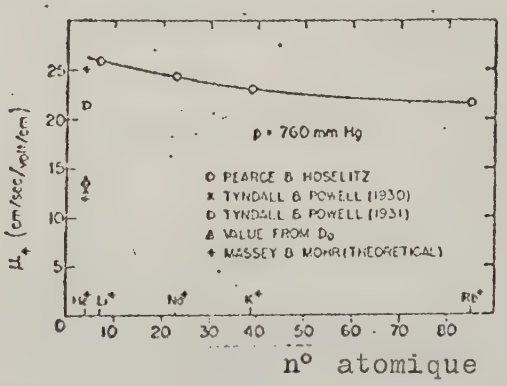
19,9 $cm^2/V.s$ Tube à dérive

M.A. BIONDI-S.C.BROWN - Phys.Rev. 75 1700 (1949)

13,7 $cm^2/V.s$ Cavité microondes 2,2 à 12,8 torr



Variations de $D_a p$



Mobilité de divers ions dans He.

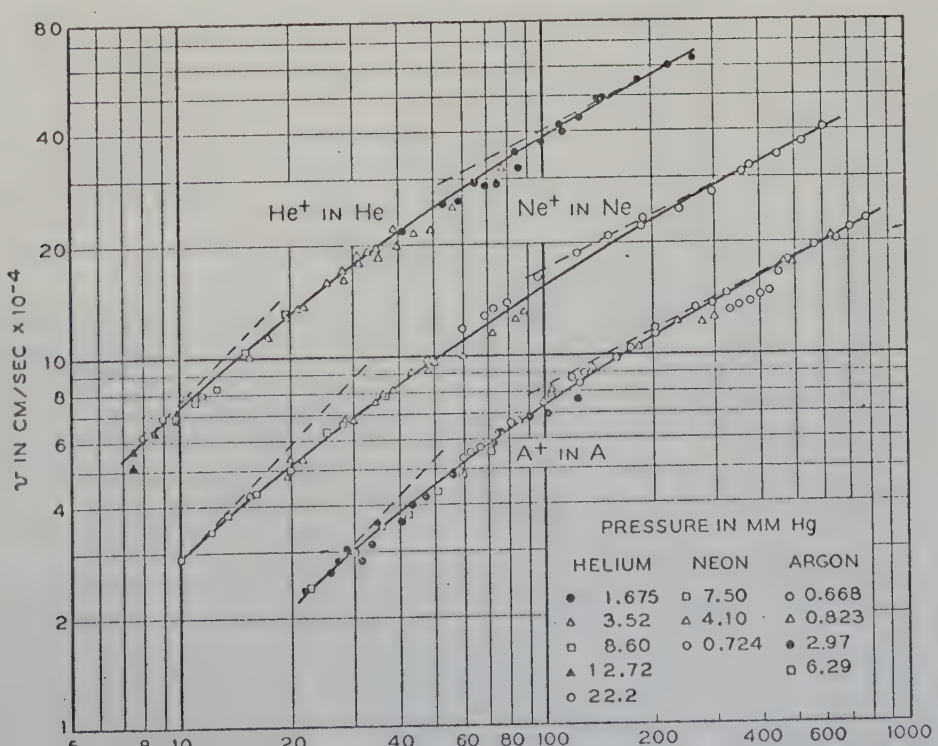
J.A. HORNBECK - Phys.Rev. 83 374 (1951)

9,4 et 18 $cm^2/V.S$ Tube à dérive 10 V/cm torr

J.A. HORNBECK - Phys.Rev. 84 615 (1951)

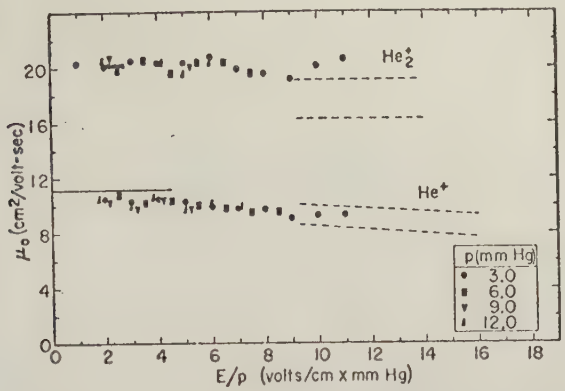
10,8 et 19 $cm^2/V.s$ Tube à dérive 14,64 - 17,68 - 22,63 torr

Vitesse de dérive d'ions atomiques de gaz rares.



M.A. BIONDI-L.M. CHANIN - Phys.Rev. 94 910 (1954)

10,5 et 20,3 $cm^2/V.s$ Tube à dérive 3 - 6 - 9 - 12 torr

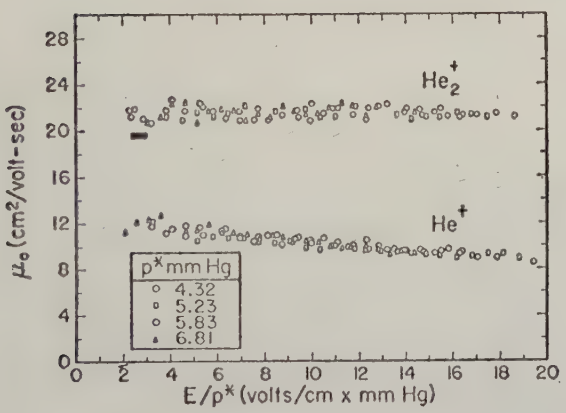


Mobilité de He^+ et He_2^+ dans He

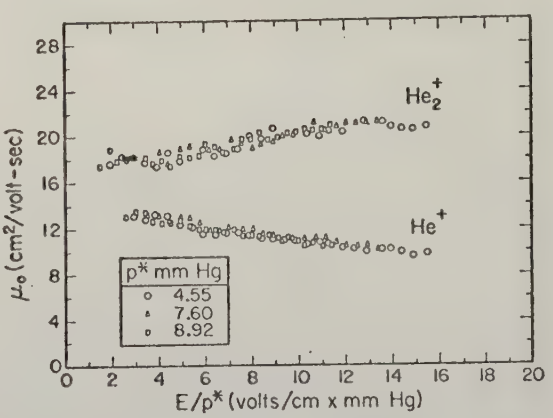
L.M. CHANIN-M.A. BIONDI - Phys.Rev. 106 473 (1957)

21,0 et 12 $cm^2/V.s$ à 195°K Tube à dérive 4,32-5,23-5,83-6,81 tor

17 et 14 cm2/V.s à 77°K 4,55-7,60-8,92 torr



Mobilité de He_2^+ et He^+ à 195°K



d° 77°K

D.E. KERR-C.S. LEFFEL - Bul.Am.Phys.Soc. 7 131 (1962)

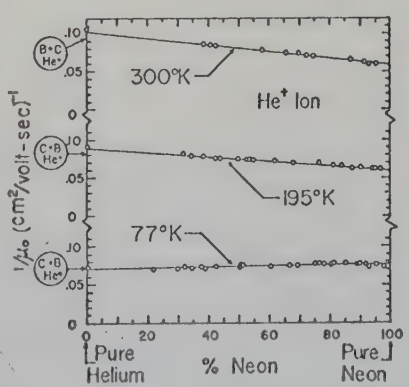
10,7 et 16,2 $cm^2/V.s$ Cavité microondes

G.E. COURVILLE-M.A. BIONDI - J.Chem.Phys. 37 616 (1962)

9,6 et 20,6 $cm^2/V.s$ Tube à dérive

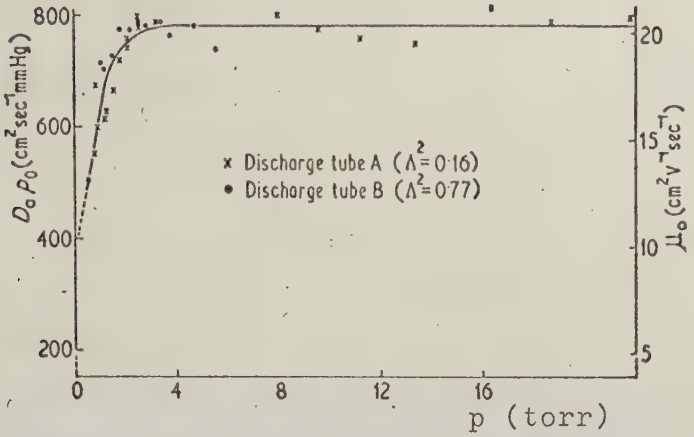
Comparaison de valeurs expérimentales et théoriques

Ion	Gaz	Température			Référence
He^+	He	77	195	300	
μ		13,8	11,1	9,6	cet article
		13,5	12,1	10,8	Chanin et Biondi
		17,1	13,7	12,2	théorie de Holstein



M.J. MULCAHY-J.J. LENNON - Proc.Phys.Soc. 80 626 (1962)

10,2 et 20,3 ± 0,6 $cm^2/V.s$ Cavité microondes 0,8 à 22 torr

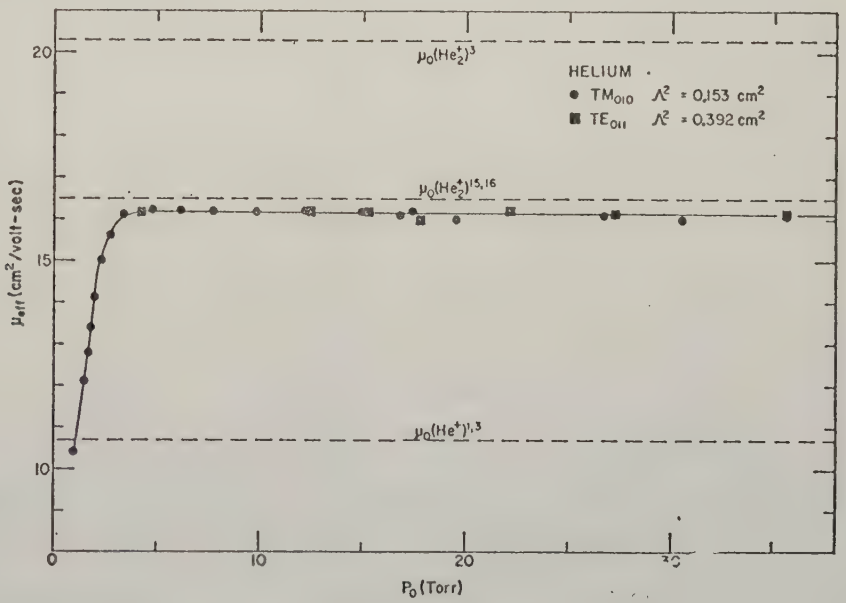


Coefficient de diffusion ambipolaire dans He

H.J. OSKAM-V.R. MITTELSTADT - Phys.Rev. 132 1435 (1963)

10,7 et 16,2 $cm^2/V.s$ Cavité microondes 0,9 à 60 torr

Mobilité dans He de He^+ et He_2^+

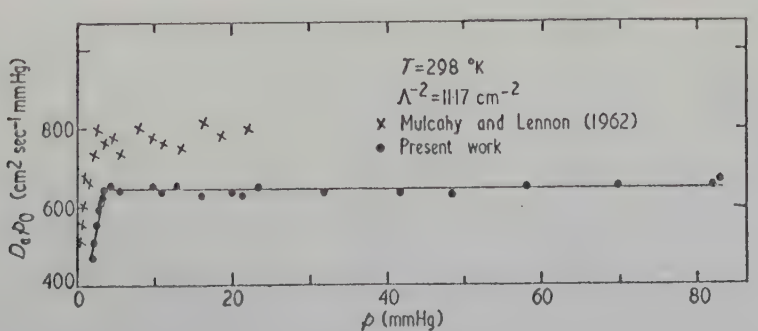


F.E. NILES-W.W. ROBERTSON - J.Chem.Phys. 40 2909 (1964)

16,4 ± 0,2 Spectroscopie optique 9,93 torr

R. HACKAM-J.J. LENNON - Proc.Phys.Soc. 84 133 (1964)

10,6 et 16,7 ± 0,5 Cavité microondes 1 à 83 torr



Hélium: Coefficient de diffusion ambipolaire

.../...

J.M. MADSON-H.J. OSKAM-L.M. CHANIN - Phys.Rev.Lett. 15 1018 (1965)

10, 16 et 20 $cm^2/V.s$ Tube à dérive
Mise en évidence des deux mobilités de l'ion diatomique.

E.C. BEATY-P.L.PATTERSON - Phys.Rev. 137 346 (1965)

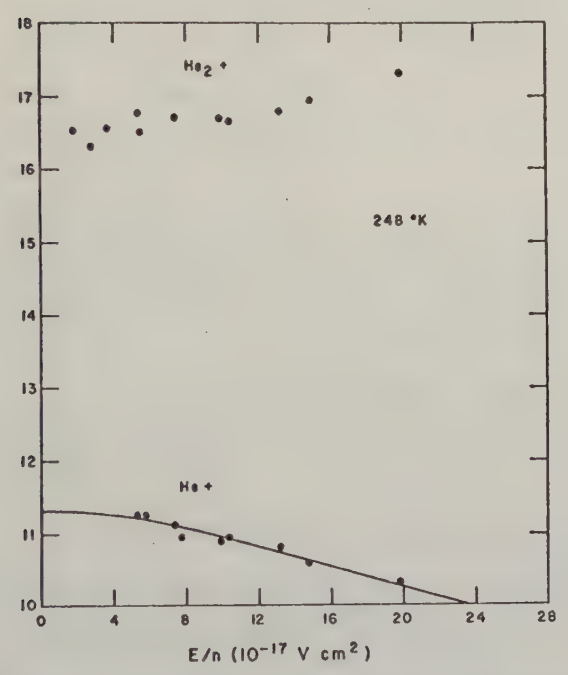
10,40 ± 0,10 $cm^2/V.s$ Tube à dérive 2,2 - 3,2 - 4,4
16,70 ± 0,17 $cm^2/V.s$ Tube à dérive 4,8 - 5,6 - 22 torr

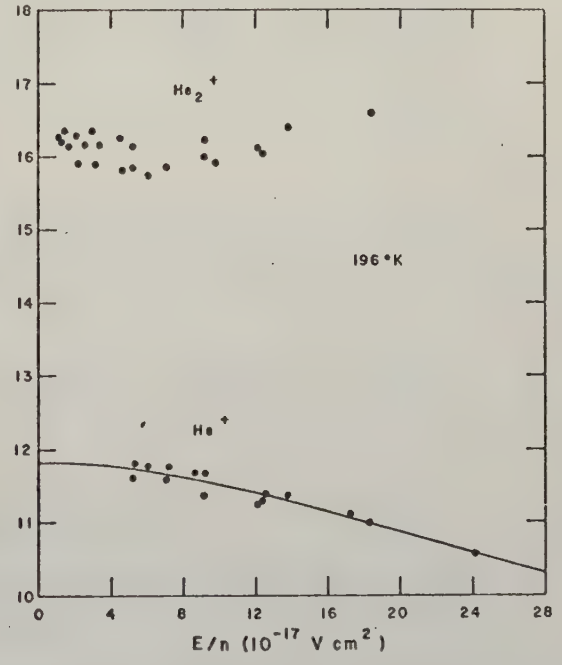
D. SMITH-M.J. COPSEY - Proc.Phys.Soc. 2 650 (1968)

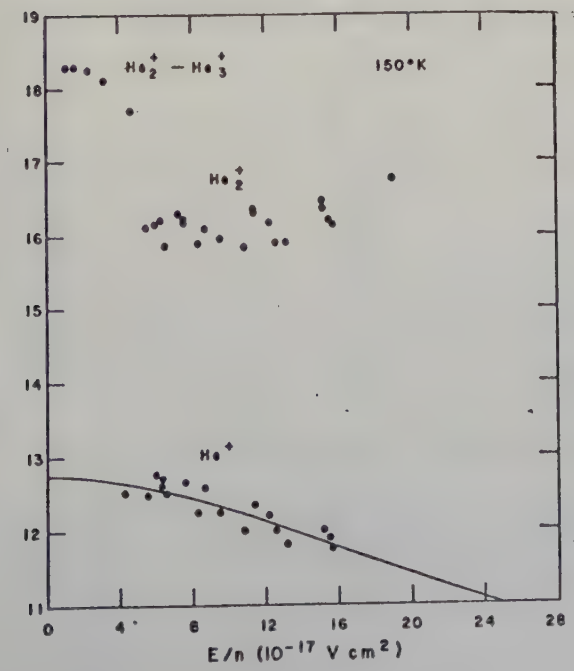
11,2 ± 0,4 $cm^2/V.s$ Spectrométrie de masse
15,9 ± 0,4 $cm^2/V.s$

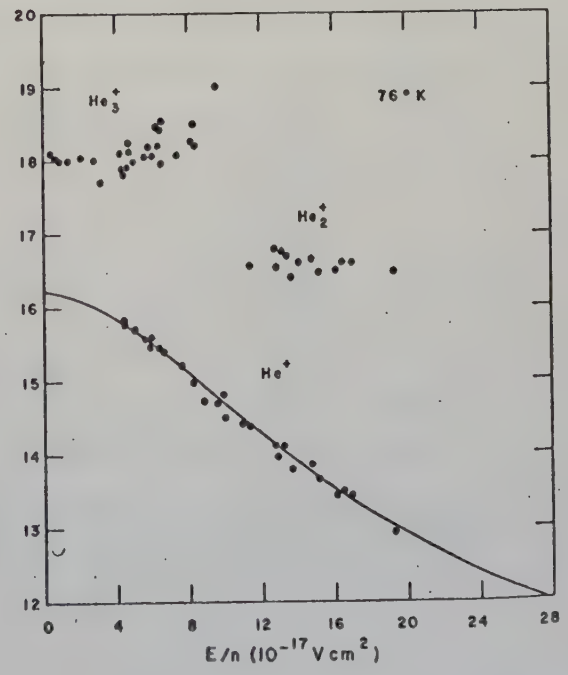
P.L. PATTERSON - Phys.Rev. A 2 1154 (1970)

Température variable Tube à dérive
Première mise en évidence de l'ion triatomique He_3^+









.../...

4. DONNEES NUMERIQUES SUR LES METASTABLES D'HELIUM

L'étude expérimentale des métastables de l'hélium a été entreprise en 1927 par Meissner et Graffunder, puis par Ebbinghaus (1930). La méthode utilisée alors a, depuis, été largement reprise et améliorée. Elle consiste à déduire la densité de métastables de l'absorption optique sur les raies aboutissent à ces niveaux. Par exemple, pour les états 2^1S et 2^3S, on peut utiliser les raies à 501,6 mm (transition $3^1P \longrightarrow 2^1S$) et 388,9 mm ($4^3P \longrightarrow 2^3S$) les bandes moléculaires principales aboutissant à l'état $^3\sum_u^+$ sont centrées autour de 465 mm ($3^3\Pi g \longrightarrow 2^3 \sum u$)

Ce type de mesures permet de connaître l'évolution temporelle de la concentration d'un métastable déterminé, d'où son coefficient de diffusion, par exemple, (Phelps et Molnar 1953, Phelps 1955 , Benton et Coll. 1962)

Une autre technique expérimentale consiste à analyser la remontée de densité électronique qui suit immédiatement l'interruption d'une décharge (Biondi 1951, 1952) ou l'application d'une onde de chauffage hyperfréquence (Johnson et Gerardo 1971). On en déduit le coefficient de diffusion et le taux de création électronique par collision métastable-métastable. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée sur une post-décharge d'hélium à 4,2°K.

Les sections efficaces d'excitation ou de désexcitation électroniques sont mesurées le plus souvent selon une méthode dérivée de celle de Maier-Leibnitz (1935)ou Ochkur (1966) Morrisson (1967) etc. qui sont des améliorations de l'expérience de Franck et Hertz.

Les principales valeurs numériques actuellement disponibles caractérisent chacun des processus examinés plus haut et sont données dans les tableaux suivants.

1. Durée de vie naturelle des métastables d'hélium

Métastable	τ (ms)	Référence		
2^1S	19,5	Drake, Victor et Dalgarno	1969	Théor.
"	38 ± 8	Pearl		Exp.
"	20 ± 2	Van dick,Johnson et Shugart	1970	"
2^3S	7 à 100	Van dick etc.	1970	"
"	10^4	"	1971	
"	10^5	Mathis	1957	
2'S	22	Dalgarno	1966	"
"	12	Dalgarno et Victor	1966	"
"	20	Victor	1967	"
$^3\sum u$	50	Dieke et Robinson	1950	
	50	Phelps	1955	Exp

L'état 2^1S de l'hélium se désexcite principalement par une transition à 2 photons (Mayer 1931, Breit et Teller 1940). La seule transition possible pour 2^3S est vers l'état fondamental, mais ne peut être dipolaire radiative

puisque la parité ne changerait pas. La désexcitation quadrupolaire est aussi interdite pour une transition J=1 ⟶ J=0. En raison de toutes ces interdictions, la durée de vie de 2^3S est extrêmement longue.

2. Coefficient de diffusion des métastables d'hélium

EBBINGHAUS Ann. Physik 7 , 267 (1930)
$D_t\ p = 525\ cm^2.S^{-1}$ torr absorption optique (2^3S)

BIONDI M.A. Phys. Rev. 82 453 (1951)
$D_t\ p = 520 \pm 20\ cm^2.S^{-1}$.torr diagnostic hyperfréquence (2^1S)

Cet article ne précise pas la nature du métastable. La valeur obtenue suggère qu'il s'agit du singulet.

BUCKINGHAM R.A. et DALGARNO A. Proc. Roy. Soc. A 213 506 (1952)

$D_t.p = 130\ cm^2.S^{-1}$.torr à 77°K

$D_t.p = 160\ cm^2.S^{-1}$.torr à 100°K

$D_t.p = 370\ cm^2.S^{-1}$.torr à 300°K

Ces coefficients de diffusion sont obtenus à partir du calcul de la section efficace de diffusion de 2^3S dans l'hélium qui est un processus résonnant ainsi que pour 2^1S puisque les deux particules sont de même nature. Le calcul de la section efficace correspondante s'effectue à l'aide des potentiels d'interaction des états à symétrie paire (g) et impaire (u) (Mott et Massey 1955). L'énergie d'interaction dans les états de symétrie impaire $^1\Sigma_u$ ($He(1s2s)^1S$, $He(1s^2)^1S$) et $^3\Sigma_u$ ($He\ (1s2s)^3S$, $He(1s^2)^1S$), présente un maximum relatif, pour une distance atome-métastable voisine de 4 Bohr (cf. figure 1). Cette caractéristique relativement inhabituelle avait été suggérée dès 1935 par Nickerson, pour les états $^1\Sigma_u$, en raison de la présence d'une bande vers 600 Å ($^1\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$) dans le spectre de l'hélium moléculaire ; puisque les plus courtes longueurs d'ondes de la bande correspondaient à des écarts énergétiques inférieurs à la différence des énergies des atomes à l'infini, il devait nécessairement exister un maximum à distance intermédiaire. Buckingham et Dalgarno (1952) ont prouvé par le calcul l'existence de maxima pour les états $^1\Sigma_u^+$ et $^3\Sigma_u$, et leurs résultats ont été repris et améliorés par le groupe de Physique Moléculaire de l'Université du Texas (Browne et Matsen.1962, 1964, 1965). La présence de ce maximum implique une décroissance rapide de la section efficace d'échange d'excitation approchant une valeur nulle à 0°K. Cela a bien été vérifié expérimentalement par Colegrove et Coll. (1964) , Fitzsimmons et Coll. (1968) et Fugol (1969) Figures 2 et 3

PHELPS A.V. et Molnar J-P. Phys. Rev. 89 n°6 1202 (1953)

$D_t\ p = 130\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 77°K absorption optique (2^3S)

$D_t\ p = 410\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K (1083 nm)

Phelps A.V. Phys. Rev. 99 n° 4 1307 (1955)

$D_s.p = 440 \pm 50\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K (2^1S)

$D_t.p = 470 \pm 25\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K (2^3S)

$D_m.p = 310 \pm 50\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K $(3\Sigma^+u)$

Benton E.E., Ferguson E.E., Matsen F.A. et Robertson W.W.
Phys. Rev. 128 n° 1 206 (1962)

$D_3.p = 560 \pm 50\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K absorption optique (2^3S)

Sadeghi N. et Pebay-Peroula J.C. J. de Phys. C3 29 31 (1968)

$D_t.p = 460 \pm 50\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K absorption optique (2^3S)

$D_s.p = 440 \pm 50\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K " " (2^1S)

Fitzsimmons W.A., Lane N.F. et Walters G.K.
Phys. Rev. 174 n° 1 193 (1968)

$D_t.p = 25 \pm 1{,}5\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 4,2°K absorption optique (2^3S)

$D_t.p = 170 \pm 10\ cm^2\ s^{-1}$ à 77°K (1 083 nm)

$D_t.p = 480 \pm 25\ cm^2\ T\ s^{-1}$ à 300°K figure 2

Huggins R.W. et Cahn J.H. J. Appl. Phys. 38 180 (1967)

$D_t.p = 490\ cm^2\ S^{-1}$ torr

Fugol I. Ya et Pakhomov P.L. Sov. Phys. JETP 26 526 (1968)

$D_t.p = 240\ cm^2\ S^{-1}$ torr à 100°K

$= 350\ cm^2$ 200°K

$= 480$ " 300°K

Pakhomov P.L. et Fugol J. Y.a Sov. Phys. Dokl. 13 317 (1968)

Fugol I. Ya. Sov. Phys. Uspekhi 12 n° 2 182 (1969)

$$D_t\ p = \frac{36{,}5\ \ T}{11{,}5 + T}^{1/2} \qquad 0°K < T < 350°K \text{ (Calcul) } (2^3S) \text{ cf figure 3}$$

Gusinow M.A. et Gerber R.A. Phys. Rev. A 2 1973 (1970)

$D_m.p = 146\ cm^2\ S^{-1}$ torr (métastable atomique)

$D_m.p = 361 \pm 34\ cm^2\ T\ s^{-1}$ 300°K $(3\Sigma^+_u)$

Fugol I. Ya., Grigorashchenko O.N. et Myshikis D.A.
Sov. Phys. JETP 33 n° 1 227 (1971)

$D_t.p = 470\ cm^2\ s^{-1}$ T 300°K (absorption optique) (2^3S)

3. Taux de destruction par collisions sur les neutres

Aux densités de neutres et de métastables suffisamment faibles, l'évolution de la densité M des métastables est donnée par :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \left(\frac{D}{P}\right) \nabla^2 M - Ap\, M$$

où D est le coefficient de diffusion et Ap la fréquence de désexcitation à un neutre. Les valeurs mesurées de A sont :

$A = 107\ (Ts)^{-1}$ (300°K) Ebbinghaus (1930) 2^3S

$A = 55 \pm 6\ (Ts)^{-1}$ (300°K) Biondi (1951) (1952) 2^3S ?

$\sigma_1 = 3 \times 10^{-20}\ cm^2$ 300°K Phelps (1955) 2^1S

Aux densités de neutres élevées et faibles densités de métastables :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \left(\frac{D}{P}\right) \nabla^2 M - B\, p^2\, M$$

$B\,p^2$ est la fréquence de désexcitation à 2 neutres (donnant un métastable moléculaire $^3\Sigma_u^+$)

$B = 0{,}2\ s^{-1}\ torr^{-2}$ (300°K) Phelps (1953) (2^3S)

$B = 0{,}003\ T^{-2}\ s^{-1}$ (77°K) " (2^3S)

$B = 0{,}26 \pm 0{,}03\ T^{-2}\ s^{-1}$ (300°K) " (1955) (2^3S)

4. Taux de destruction par collisions entre métastables

Phelps A.V. et Molnar J-P. Phys. Rev. 89 1202 (1953)

$\beta = 1{,}80\ 10^{-9}\ cm^3\ S^{-1}$

Miller P.A. , Verdeyen J-T. et Cherrington B.E. Phys. Rev. A4 692 (1971)

$\beta = 1{,}95\ 10^{-9}\ cm^3\ S^{-1}$

Ce coefficient est indépendant de la pression des neutres.

5. Sections efficaces d'excitation et de désexcitation des métastables

Les états métastables 2^1S et 2^3S peuvent être formés directement par collision électronique à partir du niveau fondamental 1^1S. Les sections efficaces correspondantes ont été mesurées ou calculées dans de nombreux travaux à la suite de H. Maier-Leibnitz (1935). L'essentiel des résultats antérieurs à 1958 est donné dans l'ouvrage de Brown (1959). Nous donnons ici des valeurs plus récentes, donc en principe plus précises.

Les sections efficaces pour le métastable singulet, comme pour le triplet sont évidemment nulles tant que l'énergie est inférieure à l'énergie d'excitation, (20, 65 eV et 19,81 respectivement). A des énergies plus élevées, les sections efficaces d'excitation des deux métastables ne varient pas de la même manière en fonction de l'énergie : pour le singulet, la section reste à peu près constante ; par contre, elle décroit hyperboliquement après un maximum pour l'état triplet. Les courbes correspondantes sont données plus loin.

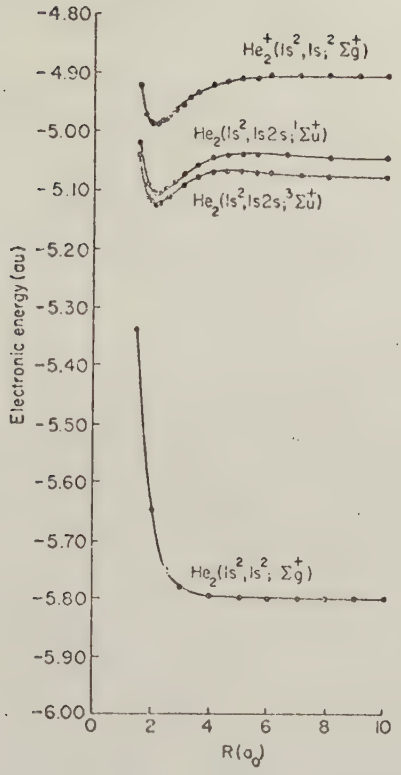


Figure 1

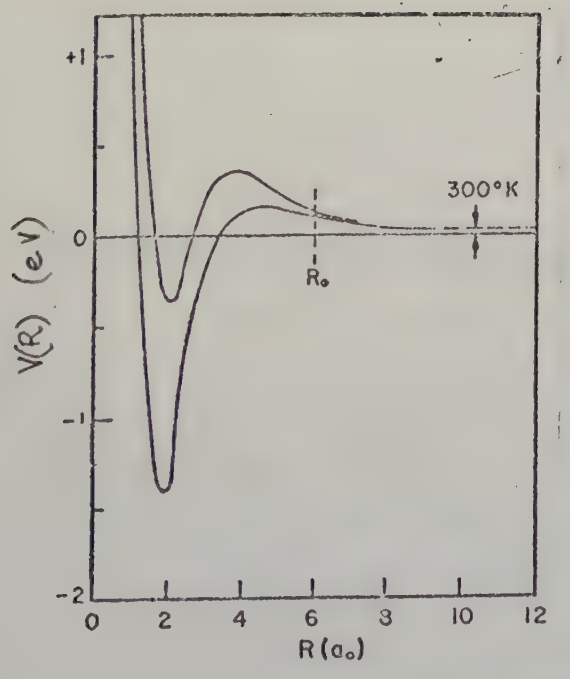


Figure 2
Potentiel d'interaction
2^3S - He

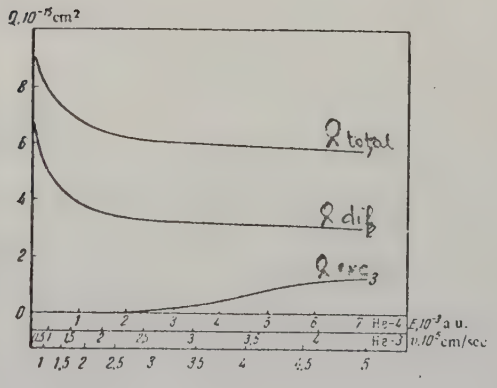
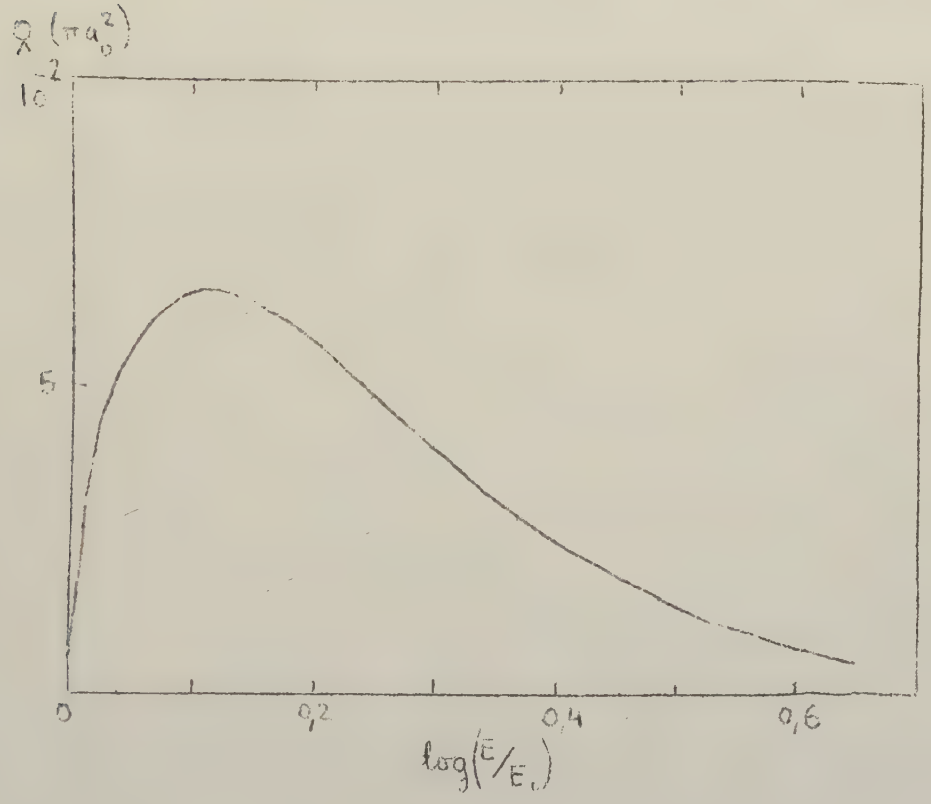


Figure 3
Section efficace de diffusion
des métastables 2^3S

a) Section efficace d'excitation électronique de l'état 2^1S à partir de 1^1S.

Heidman H.G.M. et Vriens L. J. Chem. Phys. 46 2911 (1967)
Tables de sections efficaces $1^1S \rightarrow n^1S$ et 2^3S

Morrison et Rudge , Proc. Phys. Soc. 91 965 (1967)
La figure 4 donne la section efficace de réexcitation de l'état 1^1S vers le niveau triplet 2^3S



b) Section efficace de réexcitation des métastables

Johnson W.P. et Larsen A.B. Bul. Am. Phys. Soc. 12 794 (1967)

$\sigma_r(2^3S) = 7 \times 10^{-7}$ cm^3 s^{-1} à 5 eV env.

$= 2,5 \times 10^{-7}$ cm^3 s^{-1} à 10 eV env.

Vriens L. Phys. Lett. 8 260 (1964)

$\sigma_r(2^3S) = 2,8\ 10^{-8}$ cm^3 s^{-1} à 5 eV

$\sigma_r(2'S) = 4,2\ 10^{-8}$ cm^3 s^{-1} à 5 eV

c) Section efficace de désexcitation électronique vers le niveau I^1S

Schulz G.J. et Fox R.E. Phys. Rev. 106 1179 (1957)

Sadeghi N. et Pebay-Peyroula J.C. J. de Phys. 29 C3 - 31 (1968)

$$\sigma_d(2^1S) = (7 \pm 3)\ 10^{-14}\ cm^2$$

$$\sigma_d(2^3S) = (2,5 \pm 1)\ 10^{-16}\ cm^2$$

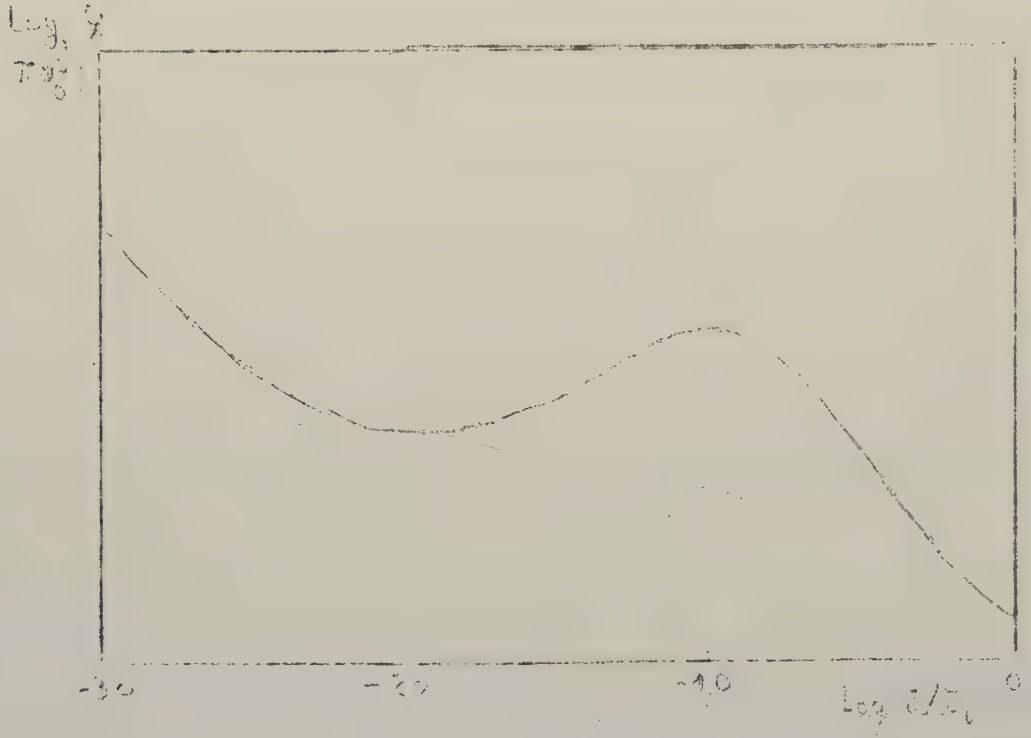
d) Section efficace de conversion $2^1S - 2^3S$ par collision électronique

Phelps A.V. Phys. Rev. 99 1307 (1955)

$$\sigma_c = 3,10^{-14}\ cm^2$$

Morrison et Rudge Proc. Phys. Soc. 91 965 (1967)

Figure 5



ANNEXE 2

Potentiel effectif de Keesom pour He_3^+ - He

Le potentiel effectif de Keesom a été défini comme

$$\overline{V(r)} = \frac{\int_{\Omega ion} V(r,\theta) e^{-\frac{V(r,\theta)}{kT}} d\Omega_{ion}}{\int_{\Omega ion} e^{-\frac{V(r,\theta)}{kT}} d\Omega_{ion}} \qquad (1)$$

où $d\Omega_{ion}$ est l'élément d'angle solide centré sur l'ion, et T la température absolue du système.

C'est une moyenne de $V(r,\theta,\varphi)$ calculée sur les différentes directions de l'espace autour de l'ion, dont les poids statistiques sont proportionnels au facteur de Boltzmann, qui traduit l'influence de l'agitation thermique. Bien qu'elle se soit trouvée en défaut lors de certaines vérifications expérimentales (Vieillard-Baron 1971, cette thèse 1972) nous l'avons utilisée, à titre d'essai, dans le cas de l'interaction entre He_3^+ et He. L'emploi de cette moyenne est justifié dans tout le domaine de températures où l'agitation thermique rotationnelle, de la particule asphérique est suffisante pour que statistiquement, toutes les orientations relatives possibles autour de la ligne des centres soient également réalisées. En d'autres termes, cette approximation est applicable lorsque le nombre de niveaux rotationnels excités dans la molécule (He_3^+) est tel que la perturbation apportée par l'atome d'hélium soit négligeable. C'est le cas ici dès que la température dépasse quelques dizaines de degrés Kelvin.

Si l'on reporte dans la formule (1) l'expression du potentiel $V(r,\theta)$ que nous avons obtenue :

$$V(r,\theta) = 3,7\left(1+50\cos^6\theta\right)e^{-1,75r} - 0,65r^{-4}$$

on voit que la moyenne ne porte en fait que sur le terme d'amplitude $(1 + 50 \cos^6 \theta)$. En posant $\cos\theta = x$ et

$$y = \frac{3,7(1+50x^6)\, e^{-1,75r}}{kT}$$

où k est la constante de Boltzmann, le potentiel effectif V(r) s'écrit :

$$\overline{V(r)} = kT\, \frac{\int_{-1}^{+1} y e^{-y} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{-y} dx}$$

Ces intégrales se résolvent au moyen de fonctions Γ incomplètes .

$$\Gamma(m,z) = \int_0^z t^{m-1} e^{-t} dt$$

Tous calculs effectués, on obtient pour le potentiel effectif de Keesom

$$\overline{V(r)} = 3{,}7\left[1 + \frac{1}{K}\frac{\Gamma(7/6, 50K)}{\Gamma(1/6, 50K)}\right]e^{-1{,}75r} - 0{,}65\,r^{-4}$$

où l'on a posé

$$K = \frac{3{,}7\,e^{-1{,}75r}}{kT}$$

C'est une expression complexe de r et de T, par l'intermédiaire de la fonction :

$$Y(K) = \frac{\Gamma(7/6, 20K)}{\Gamma(1/6, 20K)}$$

qui est représentée sur la figure 1.

En schématisant un peu, pour plus de clarté, cette courbe s'interprète de la façon suivante, dans les deux cas limites $T \to 0$ et $T \to \infty$:

Quand T tend vers 0, K prend des valeurs très grandes et Y(K) est pratiquement constante, égale au rapport des deux fonctions Γ complètes

$$Y(K) \to \frac{\Gamma(7/6)}{\Gamma(1/6)} = \frac{1}{6}$$

Le potentiel effectif devient :

$$\overline{V(r)} \simeq kT\left(K + \frac{1}{6}\right) - \frac{0{,}65}{r^4} \simeq 3{,}7\,e^{-\beta r} - \frac{0{,}65}{r^4} \quad \text{puisque} \quad K \gg 1$$

qui est l'expression de l'énergie d'interaction dans l'approche perpendiculaire à l'axe moléculaire. On retrouve bien là le fait physique qu'aux très basses températures l'ion He_3^+ et l'atome He tendent à se disposer dans la configuration d'énergie minimale qui est précisément celle où $\theta = \pi/2$.

Aux températures élevées par contre, K tend vers 0 et Y varie comme la partie principale du quotient :

$$Y(\varepsilon) = \frac{\Gamma(7/6, \varepsilon)}{\Gamma(1/6, \varepsilon)}$$

A l'aide du développement en série de ε pour les fonctions Γ incomplètes (cf. Jahnke et Emde) on a pour ε petit :

$$Y(\varepsilon) \sim \frac{\varepsilon}{7}$$

d'où le potentiel effectif aux températures suffisamment élevées:

$$\overline{V(r)} = kTK\left(1 + \frac{50}{7}\right) - 0{,}65\,r^{-4} \simeq 30\,e^{-1{,}75r} - 0{,}65\,r^{-4}$$

L'expression obtenue est celle qui correspond à une moyenne de $V(r,\theta)$ sans pondération par le facteur de Boltzmann. Aux températures T correspondantes, l'énergie d'interaction est négligeable devant l'énergie thermique du système, et toutes les orientations relatives ion-atome sont réalisées avec un poids statistique de 1.

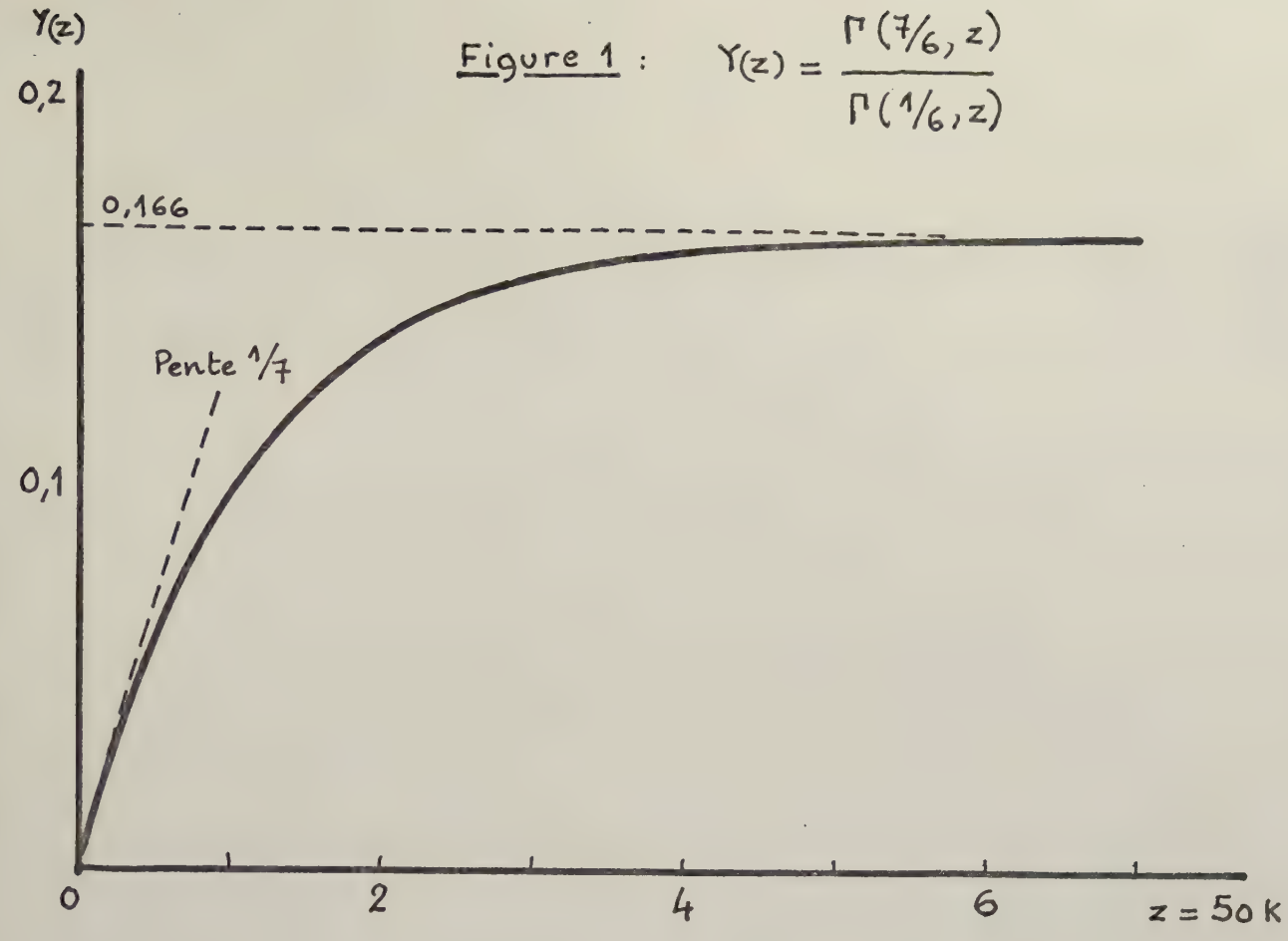


Figure 1 : $Y(z) = \frac{\Gamma(7/6, z)}{\Gamma(1/6, z)}$

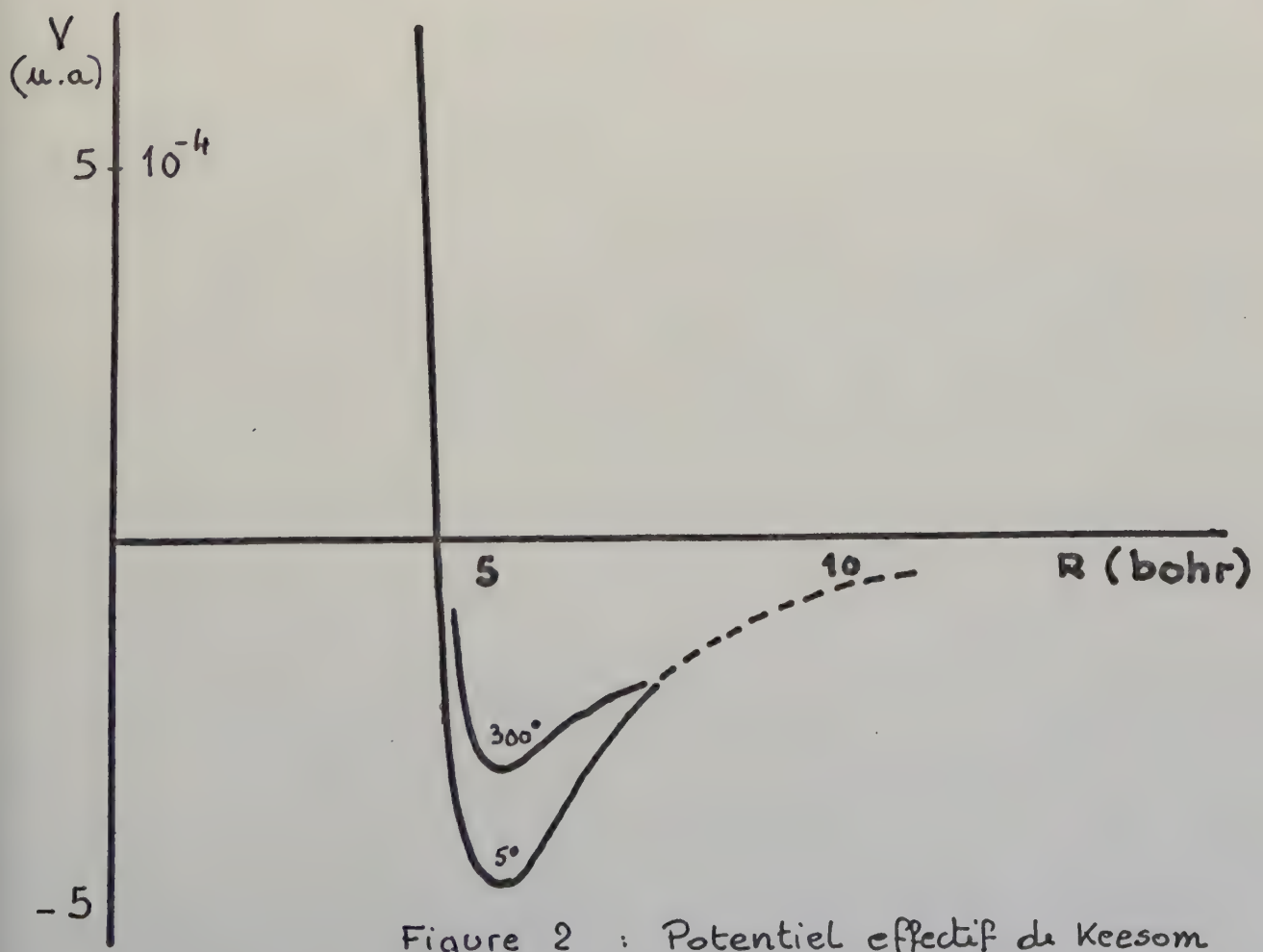


Figure 2 : Potentiel effectif de Keesom

Dans le cas général, les variations de V(r) à différentes températures sont représentées en figure 2. La température affecte surtout la profondeur du minimum d'énergie, sans modifier sensiblement la partie répulsive. A des distances de séparation supérieures à 8 Bohr environ, seul subsiste le potentiel de polarisation induite, indépendant de la température.

La faible portée du potentiel répulsif entraîne une décroissance rapide de la section efficace de diffusion $Q_1(k)$, d'où une dépendance trop forte de la mobilité avec la température, en désaccord avec nos mesures et celles de Patterson.

ANNEXE III

Effet des métastables sur la température électronique.

Pour tenter d'interpréter la température radiométrique élevée de plasmas de post décharge d'hélium cryogéniques, constatée dans certaines mesures, nous donnons ici une estimation de l'influence des métastables sur cette température au moyen d'une méthode due à J.F. DELPECH, d'application plus simple que celle proposée par MONCHICOURT dans sa thèse (1972) /5/.

Les atomes et les molécules excités dans un état métastable constituent une réserve d'énergie couplée au gaz d'électrons par divers mécanismes, durant la post-décharge, ainsi que l'a fait remarquer M. GOLDSTEIN /1/. C'est à ces atomes que l'on attribue la relaxation relativement lente de température électronique constatée sans les post-décharges d'hélium /2-6/. Bien qu'assez fréquemment étudié, ce phénomène n'a pas encore fait l'objet d'une étude théorique complète et rigoureuse. Le but de ce paragraphe est de rappeler brièvement les phénomènes physiques mis en jeu, et d'en évaluer rapidement les incidences, par une analyse très approximative.

L'effet des métastables est de faire apparaître une population électronique d'énergie relativement élevée par des processus inélastiques décrits notamment par INGRAHAM et BROWN /2/. Ces électrons suprathermiques peuvent être sensibles par eux-mêmes dans une post-décharge cryogénique. De plus, ils sont couplés à la population d'électrons thermiques, qui est une distribution maxwellienne, et ils contribuent à élever son énergie moyenne.

I - Energie cédée par un électron suprathermique à la population d'électrons thermiques -

On sait que les électrons échangent d'autant mieux leur énergie entre eux qu'ils sont plus lents. Les électrons suprathermiques les plus rapides n'ont donc pratiquement aucun effet sur la population d'électrons thermiques, et ils cèdent l'essentiel de leur énergie cinétique aux atomes neutres.

La fréquence de relaxation de l'énergie par collisions interélectroniques est donnée par SPITZER /10/.

$$\nu_{ee} \simeq 7{,}7\ 10^{-6}\ \frac{n_e\ (cm^{-3})}{\left[\mathcal{E}_{sup}\ (eV)\right]^{3/2}}\ \mathrm{Log}\,\Lambda$$

avdc les notations habituelles, n_e étant la densité d'électrons thermiques et Esup l'énergie de l'électron suprathermique. Log Λ est le logarithme coulombien ; dans ce qui suit, nous le supposerons toujours peu différent de 10. L'erreur ainsi commise est faible.

.../...

La fréquence de relaxation de l'énergie électronique par collisions avec les neutres peut s'écrire, dans l'hélium /8/ .

$$\nu_{eo} = \frac{2m}{M} \nu p \left(\frac{\varepsilon_{sup}}{\varepsilon_1}\right)^{1/2} \qquad \varepsilon_{sup} < \varepsilon_1$$

$$\nu_{eo} = \frac{2m}{M} \nu p \qquad \varepsilon_{sup} > \varepsilon_1$$

où p est la pression en torrs, $\nu = 2.10^9\ s^{-1}$, $\frac{2m}{M}$ est le rapport des masses ($\frac{2m}{M} \simeq 2,7.10^{-4}$ dans l'hélium), et où l'énergie caractéristique ε_1 est égale à 3eV environ.

On peut toujours trouver, dans l'hélium une énergie ε^* telle que $\nu_{eo}(\varepsilon^*) = \nu_{ee}(\varepsilon^*)$. En première approximation /9/, on peut dire qu'un électron suprathermique n'échange d'énergie avec les électrons thermiques que si $\varepsilon_{sup} \leq \varepsilon^*$ est donc l'énergie cédée par un électron suprathermique à la population d'électrons thermiques. En pratique dans les plasmas que nous étudions, on constate que $\varepsilon^* << \varepsilon_1$. ε^* est donc tel que

$$\varepsilon^*(eV) \simeq 1,58\ 10^{-5} \left[\frac{n_e(cm^{-3})}{p\ (Torr)}\right]^{1/2} \qquad (3)$$

On remarque que ε^* n'est fonction que du rapport n_e/p. Bien qu'approximative, cette expression est assez proche des résultats obtenus par un calcul plus exact par ordinateur, selon la méthode décrite par MONCHICOURT dans sa thèse /5/, et notamment dans des plasmas cryogéniques, où l'on considère de faibles densités électroniques. Il faut toutefois noter que l'expression numérique qui précède donne une valeur de ε^* un peu inférieure celle qui résulte des calculs de MONCHICOURT pour $n_e/p = 10^{11}\ cm^{-3}\ Torr^{-1}$, ses résultats sont 1,2 fois plus élevés que les nôtres.

Notons également que notre expression (3) est très différente de celle qu'utilisent MILLER et ses coll. (p 696 réf. /4/) : leur valeur de ε^* est 5 fois plus élevée que celle que nous utilisons. Comme ils n'indiquent pas les étapes du calcul qui leur permet d'arriver à ce résultat, il est difficile de l'expliquer de façon satisfaisante.

L'équation d'évolution de l'énergie des électrons suprathermiques (pour lesquels ν_{ee} est faible devant ν_{eo}) s'écrit :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{2m}{M} \nu_{eo}\, \varepsilon$$

En d'autres termes, un électron reste dans la case d'énergie $(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)$ pendant le temps dt tel que

$$dt = \frac{d\varepsilon}{\frac{2m}{M} \nu_{eo}\, \varepsilon}$$

S'il se créée $\frac{\delta n}{\delta t}$ électrons suprathermiques par unité de temps et de volume, leur fonction de distribution s'écrit :

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{\delta n}{\delta t} \frac{d\varepsilon}{(2m/M)\nu_{eo}\, \varepsilon}$$

II - Nombre total d'électrons suprathermiques -

Les électrons suprathermiques sont créés à une énergie ε_m de l'ordre de 10 eV /2/ et "disparaissent" à l'énergie ε^*. Leur nombre total N_{sup} s'obtient en intégrant la fonction de distribution de ε^* à ε_m :

$$N_{sup} = \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon_m} \frac{\delta n}{\delta t} \frac{d\varepsilon}{\frac{2m}{M}\nu\varepsilon} \qquad \text{soit :}$$

$$N_{sup} = \frac{\delta n}{\delta t} \frac{1}{\frac{2m}{M}\nu p} \left[2\sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon^*} - 2 + \text{Log}\,\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_1} \right]$$

$$N_{sup} \simeq \frac{\delta n}{\delta t} \frac{2\sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_m}}{\frac{2m}{M}\nu p} \qquad \text{puisque } \varepsilon^* \ll \varepsilon_1 \sim \frac{\varepsilon_m}{5}$$

III - Energie moyenne des électrons thermiques -

L'énergie moyenne ε_{th} des électrons thermiques se déduit d'un simple bilan d'énergie

$$\frac{d}{dt}\left(n_e \varepsilon_{th}\right) = \frac{\delta n}{\delta t}\varepsilon^* - \frac{2m}{M}\nu_{eo}\, n_e \left(\varepsilon_{th} - \varepsilon_o\right)$$

où ε_o est l'énergie moyenne du gaz de neutres. Dans l'état de quasi-équilibre qui caractérise la post-décharge, $\frac{d}{dt}(n_e \varepsilon_{th}) \simeq 0$ il reste alors :

$$\frac{\delta n}{\delta t}\varepsilon^* - \frac{2m}{M}\nu_{eo}\, n_e \left(\varepsilon_{th} - \varepsilon_o\right) = 0 \qquad (6)$$

soit, comme $\varepsilon_{th} < \varepsilon^* \ll \varepsilon_1$

$$\varepsilon_{th}^{1/2}\left(\varepsilon_{th} - \varepsilon_o\right) = \frac{\frac{\delta n}{\delta t}\varepsilon^* \varepsilon_1^{1/2}}{\frac{2m}{M}\nu p\, n_e} \qquad (7)$$

qui s'écrit encore

$$\varepsilon_{th}^{1/2}\left(\varepsilon_{th} - \varepsilon_o\right) = \tfrac{1}{2}\,\frac{N_{sup}}{n_e}\left(\varepsilon^*\right)^{3/2} \qquad (7\text{ bis})$$

Dans la limite où $\varepsilon_{th} \gg \varepsilon_o$ (ce qui est le plus souvent le cas dans les plasmas cryogéniques), (7bis) se réduit à

$$\varepsilon_{th} = \left(\frac{N_{sup}}{2n_e}\right)^{2/3}\varepsilon^* \qquad (8)$$

.../...

IV - Energie moyenne des électrons suprathermiques -

Par définition, l'énergie moyenne des électrons suprathermiques est :

$$N_{sup}\,\varepsilon_{sup} = \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon_m} f(\varepsilon)\,\varepsilon\,d\varepsilon$$

soit, en explicitant ν_{eo} :

$$\varepsilon_{sup} = \frac{\delta n/\delta t}{\frac{2m}{M} N_{sup}\,\nu p}\left[\sqrt{\varepsilon_1}\int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_M} d\varepsilon\right]$$

soit en tenant compte de $\varepsilon^* \ll \varepsilon_1 \sim \varepsilon_m/5$

$$\varepsilon_{sup} = \frac{\delta n/\delta t}{\frac{2m}{M} N_{sup}\,\nu p}\,\varepsilon_m$$

ou encore, en substituant (5)

$$\varepsilon_{sup} = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_1}\right)^{1/2}\varepsilon_m \qquad (9)$$

On remarque que la densité moyenne d'énergie des électrons suprathermiques, $N_{sup}.\varepsilon_{sup}$ est indépendante de ε^* ce qui est satisfaisant :

$$N_{sup}\,\varepsilon_{sup} = \frac{\delta n}{\delta t}\,\frac{\varepsilon_m}{\frac{2m}{M}\nu p}$$

Cette densité d'énergie peut être comparable à la densité moyenne d'énergie des électrons thermiques ; le rapport correspondant s'écrit :

$$P = \frac{N_{sup}\,\varepsilon_{sup}}{n_e\,\varepsilon_{th}} = \frac{\delta n}{\delta t}\,\frac{1}{\frac{2m}{M}\nu n_e p}\,\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_{th}} \qquad (9bis)$$

On peut calculer maintenant la contribution des électrons suprathermiques à la fréquence de collision effective. Pour simplifier, on peut estimer en première approximation que la fréquence de collision caractérisant les électrons suprathermiques correspond à des énergies supérieures à ε_1.

La contribution $\delta\nu/\nu$ des électrons suprathermiques à la fréquence des collisions effective s'écrit alors (si $\delta\nu \ll \nu$)

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \frac{N_{sup}}{n_e}\cdot\frac{\nu_o}{\nu(\varepsilon_{th})}$$

soit

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \frac{\delta n}{\delta t}\,\frac{2}{\frac{2m}{M}\nu p n_e}\,\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon^*\varepsilon_{th}}} \qquad (10)$$

.../...

V - Contribution des électrons suprathermiques à la température de rayonnement -

Evaluons de même la contribution des électrons suprathermiques à la température de rayonnement.

On peut considérer en première approximation, qu'à l'énergie moyenne ε_{sup} des électrons suprathermiques correspond la fréquence de collision $\nu_{sup} = {}^{2m}/_{M}\, \nu_p$. Si $\delta\nu \ll \nu$ est $N_{sup} \ll n_e$ (ce qui sera vérifié a posteriori), on peut écrire, par une généralisation de la loi de RAYLEIGH, que la température de rayonnement du gaz d'électrons est égale à la somme de la température des électrons thermiques soit $T_{th} = \varepsilon_{th}/k$, et d'une contribution des électrons suprathermiques

$$k.\Delta T_{sup} = \frac{N_{sup}.\nu_{sup}}{n_e\, \nu_{th}}\, \varepsilon_{sup}$$

($n_e\, \nu_{th}$ et $N_{sup}\, \nu_{sup}$ correspondent aux absorptivités, respectivement des électrons thermiques et des électrons suprathermiques).

Il vient finalement

$$k\,\Delta T_{sup} = \frac{\delta n/\delta t}{\frac{2m}{M}\,\nu_p\, n_e}\,\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{th}}}\,\varepsilon_m$$

On remarque que ε^* n'intervient pas dans ce résultat. Il ne s'agit d'autre part que d'un simple ordre de grandeur ; en effet, la distribution des électrons suprathermiques n'étant pas du tout maxwellienne, on ne peut pas définir une température de rayonnement de façon aussi simpliste. Un calcul plus rigoureux serait nécessaire.

A l'aide de ces formules calculons les ordres de grandeur de corrections à la fréquence de collision et la température de rayonnement dans deux cas particuliers

a) post-décharge à la température ambiante

C'est le cas étudié par MOLCHICOURT dans sa thèse. Prenons par exemple $n_e = 10^{12}$ cm^{-3} et une densité M de métastables égale à la densité électronique, et une pression de 10 torrs.

Alors $\varepsilon^* \sim 5$ eV

Les approximations que nous avons faites dans les calculs qui précèdent ($\varepsilon^* \ll \varepsilon_1$) ne sont plus tout à fait valables ; appliquons en néanmoins les résultats, pour évaluer les ordres de grandeur

(5) donne: $N_{sup} \sim 4.10^{8}$ cm^{-3} d'où $N_{sup}/n_e \sim 4.10^{-4}$

La température des électrons thermiques se déduit de (7bis) (cf. abaque) .

On trouve : $\mathcal{E}_{th} = 1.6\,\mathcal{E}_o$ soit $T_e = 475°K$, en accord avec les résultats de MONCHICOURT.

Utilisons (10) pour évaluer la contribution des électrons suprathermiques à la fréquence de collision effective ;

$\delta\nu/\nu \simeq 2.10^{-3}$ ce qui est négligeable, et ce qui justifie les approximations que nous avons faites.

Pour obtenir la contribution à la température de rayonnement utilisons l'équation (11) :

$\Delta T_{sup} = 130°K$ (contre 75°K pour MONCHICOURT)

Cette contribution est relativement peu importante dans le cas d'une post-décharge à la température ambiante.

b) <u>Post-décharge cryogénique ($T_o = 5$ °K)</u>

Conservons $n_o = 3{,}5.\ 10^{17}\ cm^{-3}$, soit une pression équivalente de 10 torrs, mais posons $n_e = 10^{10}\ cm^{-3}$ et $M = 2.10^{11}\ cm^{-3}$, ce qui se rapproche des valeurs constatées durant une post-décharge cryogénique. On en déduit alors :

$\mathcal{E}^* \sim 0{,}24$ eV, $N_{sup} \sim 5.10^7\ cm^{-3}$

et

$\mathcal{E}_{th} = 45°K$

$\frac{\delta\nu}{\nu} = 10\%$ ce qui est encore négligeable

$\Delta T_{sup} = 1600°K$

La température de rayonnement est donc <u>considérablement</u> supérieure à la température des électrons thermiques

Ceci semble en accord avec nos constatations que la température mesurée par radiométrie est beaucoup plus élevée que la température déduite des mesures de fréquence de collision, en supposant la section efficace indépendante de l'énergie pour l'hélium. Mais une étude beaucoup plus approfondie aussi bien théorique qu'expérimentale reste encore nécessaire, car les calculs précédents ne fixent que des ordres de grandeur.

ANNEXE 3

B I B L I O G R A P H I E

I - L. GOLDSTEIN in "Advances in Electronics and Electron Physics"
éd. L; Marton (Academic, New-York, 1955) vol VII p399

2 - J.C. INGRAHAM et S.C. BROWN, Phys. Rev. 138 p A1015 (1965)

3 - H.M. SKARSGARD, I.STOLL, A.C.C. WARNOCK Phys. Rev. Lett. 23 p 1023 (1969)

4 - P.A. MILLER, J.T. VERDEYEN, B.E.CHERRINGTON Phys. Rev. A4 p 692 (1971)

5 - P.MONCHICOURT, thèse de IIIè cycle, Orsay (1972)

6 - J.F. DELPECH et J.C. GAUTHIER, Rev. Sci. Instr. 42 p 958 (1971)

7 - J.P. SHKAROFSKY, T.W. JOHNSTON et M.P. BACHYNSKI, "The Partide Kinetics of Plasmas" (Addison-Wesley 1966 p 298)

8 - C. SOL Thèse d'Etat (Orsay 1972)
S.C. BROWN basic Data of Plasma Physics

9 - J.B. GERARDO, Communication.

10 - L. SPITZER, Jr "Physics of Fully Ionized Gases"
(Interscience, seconde édition, 1962)

VI - BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- Anderson J.M. et Goldstein L. - Phys.Rev. 100, 1037 (1955)
- Arthurs A.N. et Dalgarno A. - Proc.Roy.Soc. (London) A256,540 (1960)
- Bardsley J.N.- J. Phys. B 1 349, 365 (1968)
- Bates D.R. - Phys. Rev. 75, 49 (1950)
- Bates D.R. et Khare S.P. - Proc.Phys.Soc.(London) 85, 231 (1965)
- Bates D.R., Kingston A.E. et McWhirter R.W.P. - Proc.Roy.Soc. (London) A267, 297 (1962)
- Beaty E.C., Browne J.C. et Dalgarno A. - Phys.Rev.Lett. 16,723 (1966)
- Beaty E.C. et Patterson P.L. - Phys. Rev. 137, 346 (1965)
- Benton E.E., Ferguson E.E., Matsen F.A. et Robertson W.W. - Phys.Rev. 128, 1206 (1962)
- Berlande J., Cheret M., Deloche R., Gonfalone A. et Manus C. - Phys.Rev. A1, 3887 (1969)
- Biondi M.A. - Phys. Rev. 82, 453 (1951)
- " Phys. Rev. 93, 1136 (1954)
- Biondi M.A. et Brown S.C. - Phys. Rev. 75, 1697 (1949)
- Biondi M.A. et Chanin L.M. - Phys. Rev. 94 (1954)
- Bloom S. et Margenau H. - Phys. Rev. 85, 670 (1952)
- Bloyet D. - Rapport interne I.E.F. (1971)
- Boulmer J. - Thèse de 3ème cycle - Orsay (1969)
- Boulmer J. et Vauge C. - C.R.Ac.Sc., 270, 573 (1970)
- Boulmer J., Vauge C. et Delpech J.F. - Com. Xe CIPIG Oxford (1971)
- Blau L.M., Novick R. et Weinflash D. - Bull.Ann.Phys.Soc. 14, 953 (1969)
- Blau L.M., Novick R. et Weinflash D. - Phys. Rev. Lett.24,1268 (1970)
- Born G.K. - Phys. Rev., 169, 155 (1968)
- Boys - Proc.Roy.Soc. (London) A200, 542 (1950)
- Brehm B., Gusinow M.A. et Hall J.L. - Phys.Rev.Lett.19, 738 (1967)
- Breit G. et Teller E. - Astrophys. J. 91, 215 (1940)
- Browne J.C. et Matsen F.A. - J.Phys.Chem. 66, 2332 (1962)
- " " Phys. Rev. 135, 1227 (1964)
- Brown S.C. - Basic Data of Plasma Physics the M.I.T. Press (1959)
- Bryan G.H. - Brit. Assoc. Reports 83 (1894)
- Buckingham R.A. et Dalgarno A. - Proc.Roy.Soc. A213, 506 (1952)
- Büttner H. - Z. Phys. 111, 750 (1939)
- Chapman S. - Phil. Trans.Roy.Soc. A216, 279 (1916)
- " " " " A 217, 115 (1917)
- Chapman S. et Cowling T.G. - Mathematical Theory of Non Uniform Gases - Cambridge University Press London (1952)
- Chen C.J. - Phys. Rev. 177, 245 (1969)
- Chen C.L., Leiby C.C. et Goldstein L. - Phys. Rev. 121, 1391 (1961)
- Clement J.R,Quinnell E.H. - Phys. Rev. 92, 258 (1953)
- Colegrove F.D., Schearer L.D. et Walters G.K. - Phys.Rev. 135, 353 (1964)
- Collins C.B. - Phys. Rev. 171, 254 (1969)
- Connor T.R. et Biondi M.A. - Phys. Rev. 140, A 778 (1965)
- Curtiss C.F. et Hirschfelder J.O. - J.Chem.Phys. 17, 550 (1949)
- Dalgarno A. - Mon.Notic.Roy Astron.Soc., 131, 311 (1966)
- Dalgarno A. et Victor G.A. - Proc.Phys.Soc. (London) 87 371 (1966)
- Delcroix J.L. - Physique des Plasmas t. I et II - Dunod Paris (1963)
- Delpech J.F. et Gauthier J.C. - Rev.Sci.Instr.42, 958 (1971)

- Delpech J.F. et Boulmer J. - à paraître

- Devos F. - Thèse de 3ème cycle - Orsay (1973)
- Devos F. et Gauthier J.C. - Rapport de stage I.E.F. (1969)
- De Vries et Oskam H.J. - Phys. Lett. 29A, 299 (1969)
- Dieke G.H. et Robinson E.S. - Phys. Rev. 80, 1 (1950)
- Dolgov-Savelev G.G., Knyazev B.A., Kozminykh Yu L et Kuznetsov V.V.- Sov.Phys. JETP, 30, 601 (1969)
- Donnaly B.L. et Thoeming G. - Phys. Rev. 159, 87 (1967)
- Dougal A.A. et Goldstein L. - Phys. Rev. 109, 615 (1958)
- Drake G.W.F. et Dalgarno A. - Astrophys. J. 152, 121 (1968)
- Drake G.W.F., Victor G.A. et Dalgarno A. - Phys.Rev. 180, 25 (1969)
- Dukelskii V.M., Afrosimov V.V. et Fedorenko N.V. - J.E.T.P. 3, 764 (1956)
- EbBinghaus - Ann. Physik 7, 267 (1930)
- Einstein A. - Ann. de Phys. 19, 371 (1906)
- Enskog D. - Inaug. Diss. Uppsala (1917)
- Estberg G.N. et Labahn R.W. - Phys. Lett. 28A, 420 (1968)
- Eucken A. - Physik Z., 14, 324 (1913)
- Eyring H., Hirschfelder J.O. et Taylor H.S. - J. Chem.Phys.4, 479 (1936)
- Feldman P. et Novick R. - Phys. Rev. 160, 143 (1967)
- Ferguson E.E., Fehsenfeld F.C., Schmeltekopf A.L. - "Advances in Atomic and Molecular Physics" édité par D.R. Bates et I. Estermann Academic Press, N.Y. (1969)
- Fite W.L., Rutherford J.A., Snow W.R. et Van Lint V.A.J. - Disc. Faraday Soc. 33, 264 (1962)
- Fitzsimmons W.A., Lane N.F. et Walters G.K. - Phys.Rev.174, 193 (1968)
- Fite W.L., Rutherford J.A., Snow W.R. et van Lint V.A.J. - Disc.Faraday Soc., 33, 264 (1962)
- Ford K.W. et Wheeler J.A. - Ann. Phys. 7, 239 (1959)
- " " " " 7, 259 (1959)
- Freudenthal J. - Physica 36, 354 (1967)
- Fremerey H. et Toennies J.P. - Proc. Conf.on Electr. and Atom. Coll. - Amsterdam 1971
- Frommhold L. et Biondi M.A. - Bull. Am. Phys.Soc. 12, 217 (1967)
- Fugol I. Ya - Sov. Phys. Uspekhi 12, 2, 182 (1969)
- Fugol I. Ya.et Pakhomov P.L. - Sov. Phys. J.E.T.P. 26, 526 (1968)
- " " " " " Lett. 3,254 (1966)
- Fugol I. Ya., Grigoraschenko O.N. et Myshikis D.A. - Sov. Phys. J.E.T.P. 33, 227 (1971)
- Gauthier J.C. et Sol C. - Phys. Lett. 38A, 125 (1972)
- Geltman S. - Phys. Rev. 90, 808 (1953)
- Gerardo J.B. et Gusinow M.A. - Phys. Rev. A3, 255 (1971)
- Gerber R.A. et Gusinow M.A. - Phys. Rev. A4, 2027 (1971)
- Gerber R.A., Gusinow M.A. et Gerardo J.B. - Phys.Rev.3, 1703 (1971)
- Goldan P.D. - Thèse Université d'Illinois (1964)
- Goldan P.D. et Goldstein L. - Phys. Rev. A138, 39 (1965)
- Goldstein L. - in "Advances in Electronics and Electron Physics" ed. by L. Marton (Academic NY 1955) VII p. 399
- Gould L. et Brown S.C. - Phys. Rev. 95, 897 (1954)
- Gusinow M.A., Gerber R.A. et Gerardo J.B. - Phys. Rev. Lett. 25, 1248 (1970)
- Gusinow M.A., Gerardo J.B. et Verdeyen J.T. - Phys. Rev. 149, 91 (1970)
- Grad H. - Com. on Pure and Appl. Math. 2, 331 (1949)

- Gray E.P. et Kerr D.E. - Bull. Am. Phys.Soc. 5, 372 (1960)
- Hackam R., Lennon J.J. - Proc.Phys. Soc. 84, 133 (1964)
- Hassé H.R. - Phil. Mag. 1, 139 (1926)
- Hassé H.R., Cook W.R. - Proc. Roy. Soc. A125, 196 (1929)
- Hassé H.R., Cook W.R. - Phil. Mag. 12, 554 (1931)
- Heidman H.G.M. et Vriens L. J. Chem.Phys. 46, 2911 (1967)
- Hertzberg G. - Molecular Spectra and Molecular Structure Van Nostrand N.Y.(1950)
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. - Molecular Theory of Liquids and Gases, N.Y. John Wiley and Sons (1954)
- Hiby J.W. - Ann.Phys. Leipzig 34, 473 (1939)
- Holstein T. - Phys. Phys. Chem. 56, 832 (1952)
- Holoien E., Midtal J. - Proc. Phys. Soc. A68, 815 (1955)
- Holoien E., Geltman S. - Phys. Rev. 153, 81 (1966)
- Hornbeck J.A. - Phys. Rev. 84, 615 (1951)
- Huggins R.W. et Cahn J.H. - J. Appl.Phys. 38, 180 (1967)
- Ingraham J.C. et Brown S.C. - Phys. Rev. A138, 1015 (1965)
- Ishida Y. - Phys. Rev. 10, 305 (1917)
- Jacobs V. - Phys. Rev. A4, 939 (1971)
- Jahnke et Emde - Tables of higher functions Teubner Leipzig (1952)
- Johnson R.A., McClure B.T. et Holt R.B. - Phys.Rev. 80, 376 (1950)
- Johnson A.W. et Gerardo J.B. -
  a) Phys. Rev. Lett. 27, 835 (1971)
  b) " " " 28, 1096 (1972)
- Johnson W.P. et Larsen A.B. - Bull. Ann. Phys.Soc. 12, 794 (1967)
- Kaplafka J.P. - Thèse Université d'Illinois (1967)
- Keesom W.H. - Physik Z. 22, 129 (1921)
- Kerr D.E. et Leffel C.S. - Bull. Ann. Phys.Soc. 7, 131 (1962)
- Klein O. et Rosseland S. - Zeit. für Phys. 4, 46 (1921)
- Kregel M.D. - J. Appl. Phys. 41, 1978 (1970)
- Langevin P. - Ann. Chim. Phys. 28, 19 (1903)
- Langevin P. - " " " 5, 245 (1905)
- Laughlin C. et Stewart A.L. - Proc. Phys.Soc. London 88, 893 (1966)
- Laughlin C. et Stewart A.L. - J. Phys. B1, 151 (1968)
- Landau L. et Lifshitz - Physique Théorique - éd. Mir Moscou (1966)
- Lineberger W.,Puckett L.J. - Phys. Rev. 186, 116 (1969)
- Lynn N. et Moiseiwitsh B.L. - Proc.Phys.Soc. (London)A70, 474 (1957)
- Madson J.M., Oskam H.J. et Chanin L.M. - Phys.Rev.Lett., 15, 1018(1965)
- Magee J.L. et Funabashi K. - Rad.Research, 10, 622 (1959)
- Mahan B.H. - J. Chem. Phys. 43, 3080 (1965)
- Maier-Leibnitz H. - Z. Physik 95, 489 (1935)
- Manson S.T. - Phys. Rev. 145, 35 (1966)
- Margenau H. - Phys. Rev. 69, 508 (1946)
- Mason E.A. et Schamp H.W. - Ann. Phys. NY, 4, 233 (1958)
- Mathis J.C. - Astrophys. J., 125, 318 (1957)
- Massey H.S.W. - Negative Ions - Cambridge Phys. Tracts.1, 15 (1938)
- Maryott et Buckley - N.B.S. report (1968)
- Matsen F.A. et Scott D.R. in Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State - ed.,by P.O. Lowdin , Ac.Press NY (1966)
- Mayer M. - Ann. Phys. Leipzig, 9, 273 (1931)
- Meissner K.W. et Graffunder W. - Ann. Physik 84, 1009 (1927)
- Meyerott R. - Phys. Rev. 66, 242 (1944)
- Miller P.A., Verdeyen J.T. et Cherrington B.E. - Phys. Rev. A4, 692 (1971)
- Molnar J.P. - Phys. Rev. 83, 933 (1951)
- Monchicourt P. - Thèse de 3ème cycle - Orsay 1972

- Morrison D.J.T. et Rudge M.R.H. - Proc. Phys.Soc. 91, 965 (1967)
- Mott N.F. et Massey H.S.W. - Theory of Atomic Collision - Oxford (1955)
- Mulliken R.S. - Phys. Rev. 136, 962 (1964)
- Munson R.J. et Hoselitz K. - Proc. Roy. Soc. A172, 43 (1939)
- Myers H. - Phys. Rev. 130, 5, 1639 (1963)
- Nicholas D.J., Trowbridge C.W. et Allen W.D. - Phys. Rev. 167, 38 (1968)
- Nickerson J.L. - Phys. Rev. 47, 707 (1935)
- Ochkur V.J. - Sov. Phys. JETP 18, 503 (1964)
- Ochkur V.J. et Bratsev V.F. - Opt. Spectr. 19, 274 (1966)
- Oskam H.J. - Philips Res. Report 13, 335 (1958)
- Oskam H.J. et Mittelstadt V.R. - Phys. Rev. 132, 1435 (1963)
- Pack J.L. et Phelps A.V. - Phys. Rev. 121, 798 (1961)
- Pakhomov P.L. - Sov. Phys. - Tech.Phys. 11, 977 (1967)
- " et Fugol I. Ya. - Sov.Phys. Doklady 13, 317 (1968)
- Patterson P.L. - Thèse Université du Colorado - (1966)
- Patterson P.L. - J. Chem. Phys. 48, 3625 (1965)
- Patterson P.L. - Phys. Rev. A2, 1154 (1970)
- Pearl A.S. - Phys. Rev. Lett. 24, 703 (1970)
- Phelps A.V. - Phys. Rev. 99, 1307 (1955)
- Phelps A.V. et Brown S.C. - Phys. Rev. 86, 102 (1952)
- Phelps A.V. et Molnar J.P. - Phys. Rev. 89, 1202 (1953)
- Pidduck F.B. - Proc. Roy.Soc. (London) A 101 (1922)
- Pietenpol J.L. - Phys. Rev.Lett. 7, 64 (1961)
- Poshusta R.D. et Zetik D.F. - J. Chem.Phys. 48, 2826 (1968)
- Poshusta R.D., Haugen J.A. et Zetik D.F. - J. Chem. Phys. 51, 3343 (1969)
- Reagan P.N., Browne J.C. et Matsen F.A. - Phys.Rev.132, 304 (1963)
- Riesz R. et Dieke G.H. - J. Appl.Phys., 25, 196 (1954)
- Riviere A.C. et Sweetman - Phys.Rev. Lett. 5, 560 (1960)
- Sadeghi N. et Pebay-Peroula J.C. - J. de Phys. C3, 29 31 (1968)
- Schade R. - Z. Physik 105, 595 (1937)
- Schade R. - " 108, 353 (1938)
- Schmeltekopf A.L. - J. Appl. Phys. 35, 1712 (1964)
- Schottky W. - Physik Zeits. 25, 342, 635 (1924)
- Schulz G.H. et Fox R.E. - Phys. Rev. 106, 1179 (1957)
- Sexton M.C. et Craggs J.D. - J. Electron.Control 4, 493 (1958)
- Shkarovsky J.P., Johnston T.W. et Bachynski M.P. - "The particle Kinetics of Plasmas" Addison Wesley (1966)
- Slater J.C. - Quantum Theory of Molecules and Solids Mc Graw Hill N.Y. 1960
- Sol C. - Thèse d'Etat - Orsay 1972
- Sol C. et Boulmer J. - C.R.Ac.Sc. 272, 727 (1971)
- Spitzer L. Jr. - "Physics of Fully Ionized Gases" (Interscience 2nd edition 1962)
- Starodubtsev S.V., Pozharov S.L., Chernov I.G. et Knopov V.M. Soviet Phys. Doklady 11, 432 (1966)
- Tüxen O. - Z. Phys. 103, 463 (1936)
- Tyndall A.M., Powell C.F. - Proc.Roy. Soc. A129, 162 (1930)
- Tyndall A.M., Powell C.F. - " " " A134, 125 (1931)
- Tyndall A.M.,etearce A.F. - " " " A149, 434 (1935)
- Uehling E.A. et Uhlenbeck G.E. - Phys. Rev. 43, 552 (1933)
- Van Dick R.S., Johnson C.E. et Shugart H.A. - Phys. Rev. Lett. 25, 1403 (1970
- " Phys. Rev. A4, 1327 (1971)
- Vauge C. et Boulmer J. - C.R.Ac.Sc. 270, 573 (1970)

- Vauge C. et Whitten J.L. - Chem. Phys.Lett.13, 541 (1972)
- Vieillard-Baron - Communications personnelles (1971-1972)
- Victor G.A. - Proc. Phys.Soc. 91, 825 (1967)
- Von Engel - Ionized Gases - Clarendon Press - Oxford (1965)
- Vriens L. - Phys. Lett. 8, n° 4, 260 (1964)
- de Vries C.P. et Oskam H.J. - Phys. Lett., 29A, 299 (1969)
- Wang-Chang-C.S. et Uhlenbeck G.E. - Transport Phenomena in Polyatomic Molecules, University of Michigan CM - 681 (1951)
- Wannier G.H. - Phys. Rev. 83, 2, 281 (1951)
- Wannier G.H. - Phys. Rev. 87, 5, 795 (1952)
- Wannier G.H. - Bell Syst. Tech. J. 32, 170 (1953)
- McWeeny R. - Nature 166, 21 (1950)
- Whitten J.L. - J. Chem. 39, 349 (1963)
- " " 44, 359 (1966)
- Whitten J.L. et Hackmeyer M. - J. Chem. Phys. 51, 5584 (1969)
- " " " " 54, 3739 (1971)
- Windham P.M., Joseph P.J. et Weinman J.A. - Phys.Rev. 109, 1193(1958)
- Wu T.Y. - Phil. Mag. 22, 837 (1936)

- Berlande J., Goldan P.D. et Goldstein L. - Appl.Phys.Lett. 5, n° 3 51 (1964)
- Dayton J.A., Roux M.R. et Goldstein L. - Proc. VI^{e} C.I.P.I.G. (1963)
- Heald M.A. et Wharton C.B. - Plasma diagnostics with microwaves J. Wiley N.Y.

- Mahan B.H. - J. Chem.Phys. 43, 3080 (1965)
- Massey H.S.W. et MOHR C.B.O. - Proc.Roy.Soc. A141, 434 (1933)
- Pack J.L., Voshall R.E. et Phelps A.V. - Phys. Rev. 127, 2084 (1962)